This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

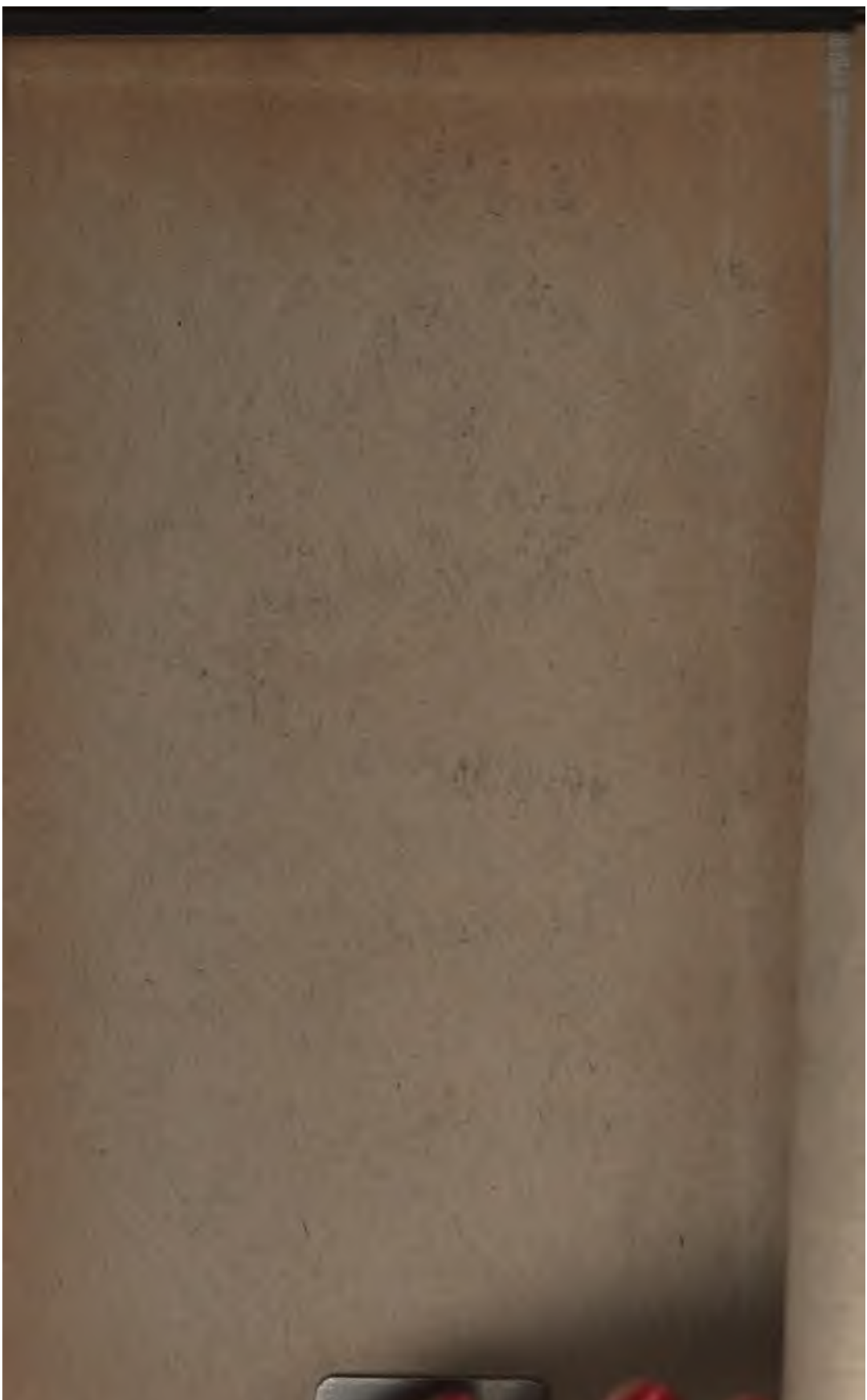
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



Salpeter und sein Ersatz

Von

Konrad W. Jurisch

Dr. phil., Professor, Privatdozent an der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin

---

Mit 2 Bildnissen und 45 Abbildungen

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1908

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
18[illegible]08
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.
R 1908 L

Published Juny 25, nineteen hundred and eight
Privilege of copyright in the United States reserved under the Act approved March third, nineteen hundred and five, by S. Hirzel, Publisher and proprietor of this work, at Leipzig (Germany).

Vorwort.

Das vorliegende Werk ist aus einer Anregung der Verlagsbuchhandlung von S. Hirzel in Leipzig hervorgegangen. Verfasser hat die Arbeit übernommen, weil sie ihn interessierte, und er dadurch Gelegenheit fand, das seit vielen Jahren gesammelte Material zu sichten und in zusammenhängender Form zur Darstellung zu bringen. Er konnte sich aber nicht verhehlen, daß die in den letzten Abschnitten behandelte Materie (Kalkstickstoff und Kalksalpeter) noch keineswegs genügend geklärt und buchreif ist. Immerhin schien es ihm nützlich, da die Literatur in jedem Jahre mit rascher Progression anschwillt, das bisher Geleistete in knapper Form zu schildern, um spätere Arbeiten zu erleichtern.

Um in engem Rahmen möglichst viel zu bieten, ist sehr viel Fleiß auf die Zusammenstellung der Literatur verwendet worden. Trotz ihres großen Umfanges macht sie keinen Anspruch darauf, vollständig zu sein. Sie gestattet aber, die Entwicklung der verschiedenen Industriezweige Jahr für Jahr zu verfolgen. Die Literatur von 1907 ist noch sehr unvollständig.

Die Statistik konnte noch nicht bis 1906 geführt werden. Einzelne der für 1906 angegebenen Zahlen sind nur vorläufige und unterliegen noch etwaiger Berichtigung.

Die dem Werke beigefügten Abbildungen sind hauptsächlich folgenden Quellen entnommen:

Alberto Herrmann, La Produccion en Chile .... Santiago de Chile 1903.

Semper und Michels, Die Salpeterindustrie Chiles. Berlin 1904. Wilhelm Ernst & Sohn.

A. Plagemann, Der Chilesalpeter. Berlin 1905. Saaten-, Dünger- und Futtermarkt.

Paul Wagner, Stickstoffdüngung und Reingewinn. Berlin 1906. Paul Parey. Durch gütige Zuwendungen des Herrn Dr. Max Weitz vom Chilenischen Konsulat in Berlin.

[illegible] N. [illegible], Eröffnungsvortrag über die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. „Chemische Industrie“ [illegible], Seite [illegible].

Verfasser bittet alle Behörden, Firmen und Privatpersonen, welche zum Gelingen des Werkes beigetragen haben, seinen verbindlichsten Dank entgegennehmen zu wollen.

Berlin, [illegible] Januar [illegible].

Der Verfasser.

Inhaltsübersicht.

Seite

Vorwort III
Inhaltsübersicht V
Geschichtliche Einleitung 1

Natriumnitrat 5
Vorkommen 5
Entstehung der Nitratlager 9
Vorrat an Chilesalpeter 12
Zusammensetzung der Salpetererde 13
Verarbeitung der Salpetererde 18
Rohsalpeter 26
Raffinierter Natronsalpeter 31
Untersuchung des Natronsalpeters 31
Perchlorat im Salpeter 34
Eigenschaften des Natriumnitrats 39
Verwendung des Natronsalpeters 41
Wirtschaftliches über Chilesalpeter 43
Statistik des Natronsalpeters 48
Südamerika 49; Chile 50; Deutschland 56; Grofsbritannien 61; Frankreich 61; Belgien 62; Holland 62; Schweiz 63; Österreich-Ungarn 63; Italien 64; Spanien 65; Portugal 66; Dänemark 66; Norwegen 66; Schweden 67; Rufsland 67; Rumänien 68; Vereinigte Staaten 69; Japan 70; Erde 71.

Kaliumnitrat 73
Vorkommen 73
Salpeterplantagen 75
Gewinnung des Rohsalpeters 77
Konversionssalpeter 79
Untersuchung des Kalisalpeters 82
Eigenschaften des Kaliumnitrats 83
Anwendungen des Kalisalpeters 85
Wirtschaftliches über Kalisalpeter 85
Statistik des Kalisalpeters 87
Ostindien 87; Grofsbritannien 88; Deutsches Reich 89; Frankreich 91; Österreich-Ungarn 92; Holland 92; Schweiz 93; Italien 94; Spanien 94; Portugal 95; Dänemark 95; Norwegen 96; Schweden 96; Rufsland 97; Rumänien 97; Bulgarien 97; Griechenland 98; Türkei 98; China 98; Vereinigte Staaten 98; Kanada 99; Japan 99; Australien 100; Erde 100.

Seite

Calciumnitrat 101
Vorkommen 101
Gewinnung 101
Ammoniumnitrat 103
Vorkommen und Bildung 103
im Regenwasser 103
in der Luft 106
im Wasser 107
im Boden 110
Darstellung 113
Untersuchung 115
Eigenschaften 116
Beschaffenheit der Handelsware 118
Anwendungen 122
Nitrite 123
Allgemeines 123
Natriumnitrit 123
Kaliumnitrit 127
Ammoniumnitrit 128
Entstehung 128
Darstellung 128
Eigenschaften 129
Nitritbestimmung 130
Salpetersäure 133
Literatur 133
Stickstoffdüngung 139
Allgemeines 139
Düngstoffe 139
Verwesung und Vermoderung 140
Selbstreinigung des Bodens 141
Assimilierung des Luftstickstoffs 145
Spezielle Untersuchungen 149
Vorbemerkungen 149
Boden 150
Grundwasser 155
Bodenluft 159
Einfluß der Stickstoffdüngung 161
Menge des Düngmittels 169
Anwendungsweise der Düngmittel 171
Form der Stickstoffdüngung 172
Neueste Literatur über Stickstoffdüngung 178
Ammoniak 179
Literatur über Ammoniak 179
Wirtschaftliches und Statistik 227
Großbritannien 227; Deutschland 229; Österreich-Ungarn 232; Italien 233; Schweiz 233; Frankreich 235; Belgien 235; Holland 236; Norwegen 236; Schweden 237; Rußland 237; Rumänien 238; Bulgarien 238; Griechenland 239; Vereinigte Staaten 239; Canada 240; Japan 240; Erde 240.
Kalkstickstoff 241
Einleitung 241
Nitride 242
Hydrüre 242
Cyanverbindungen 243

Seite

Liebigs Verfahren 243
Dessauer Verfahren 243
Staßfurter Verfahren 244
Englisches Verfahren 244
Mehners Verfahren 244
Carbide 246
Entstehung der Carbide 246
Zusammensetzung des Calciumcarbids 247
Untersuchung des Calciumcarbids 248
Wirtschaftliches über Calciumcarbid 252
Anwendungen des Calciumcarbids 257
Calciumcyanamid 257
Geschichtliches 257
Entstehung des Calciumcyanamids 259
Darstellung des Kalkstickstoffs 262
Zusammensetzung des Kalkstickstoffs 263
Eigenschaften des Calciumcyanamids 264
Anwendungen des Kalkstickstoffs 266
Düngewert des Kalkstickstoffs 267
Herstellungskosten des Kalkstickstoffs 270
Lage der Kalkstickstoffindustrie 270
Literatur über Cyanide, Carbide und Cyanamide 272
Statistik über Cyansalze und Calciumcarbid 293
Deutschland 294; Grofsbritannien 295; Frankreich 295; Schweiz 296; Österreich-Ungarn 297; Italien 297; Spanien 298; Dänemark 298; Norwegen 298; Schweden 299; Rumänien 299; Vereinigte Staaten 300; Erde 300.
Bemerkungen zur Statistik 301
Salpeter aus Ammoniak 303
Vorläufer 303
Ostwalds Verfahren 304
Weitere Versuche 306
Besprechung 307
Literatur über Reduktion nitroser Verbindungen 310
Literatur über Oxydation des Ammoniaks 310
Salpeter aus Luft 311
Geschichtliches 311
Theoretisches 313
Entwicklungsgang der Industrie 313
Die Norwegische Salpeterindustrie 316
Das Verfahren von Birkeland und Eyde 319
Beschreibung der Salpeterfabrik Notodden 323
Betriebsergebnisse von Notodden 329
Analysen von Salpeterkalk 330
Norwegens Hilfsmittel 330
Anderweitige Unternehmungen 332
Wirtschaftliches und Statistik 333
Anwendung des Salpeterkalks als Düngemittel 335
Weitere Anwendungen des Kalksalpeters 338
Literatur 339

Berichtigungen.

Seite 8, Zeile 1 von unten im Text ist in dem Worte Salpeterfelder das d ausgefallen.

Seite 173, Zeile 20 von oben ist hinter Kalkstickstoff noch zuzufügen: und der künstliche Kalksalpeter.

Auf Tafel 29 zu Seite 177 im Kopf lies: schwefelsaures Ammoniak mit 20% N.

Seite 203 im Kopf: Literatur 1889 statt 1899.

Seite 241, Zeile 12 von oben hinter Leuchtgasanstalten noch einzufügen: und Kokereien.

Seite 243, Zeile 5 von oben. Statt Den Leser lies: Dem Leser.

Seite 342, zum Zitat David Salomon und Lehmann. Deren Arbeiten sind mitgeteilt in Otto Lehmann, Elektrische Erscheinungen, Seite 353, Halle 1898.

Geschichtliches.

Ob die Alten den Salpeter gekannt haben oder nicht, läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen. Sie besaßen kein Mittel, um farblose Salze voneinander zu unterscheiden. Was die alten Griechen Phlogiston nannten, kann Salpeter gewesen sein, der mit Kohle unter Feuererscheinung verpufft und das Phlegma hinterläßt; — oder auch Salmiak oder Ammoniumcarbonat (Hirschhornsalz).

Um den Beginn der christlichen Zeitrechnung wurde in Unterägypten, im Bezirk Nitriotis, ein Berg Nitria genannt. Es gab dort nach Nikephorus Calixtus und Hieronymus [1]) auch eine Stadt des Namens Nitria, die auch Neutra genannt wurde. Hier fand sich vielfach eine salzartige Auswucherung des Gesteins, die man Sal nitrum, Sal Terrae, Sal petrae nannte. Ob dieses „Steinsalz" oder „Felsensalz" aber wirklich Salpeter war, steht nicht fest. Es können auch Sodakristalle gewesen sein.[2]) Die Beschreibung, nach welcher dieses Felsensalz zwischen Steinen und Mauern hervorwuchs, wo Urin und Kot von Tieren (Kamelen, Schafen, Pferden, Ziegen, Tauben) hinkam, erinnert an die Entstehung des ostindischen Kalisalpeters. Aber andererseits wurde das Salz in solcher Verbindung genannt, daß es sich nicht um Salpeter, sondern um Kochsalz, Pottasche, Salmiak, Alaun, Borax oder dgl. gehandelt haben muß.

Am frühesten scheinen die Chinesen gelernt zu haben, den Salpeter von anderen Salzen zu unterscheiden. Die Zeit dieses Ereignisses steht nicht fest. Es wird an den Namen eines Kaisers geknüpft, der lange vor Christi Geburt gelebt hat.[3]) Aber es kann auch ein Irrtum vorliegen. Sicher ist nur, daß die Chinesen seit dem Jahre 969 n. Chr. Geb. Salpeter zur Bereitung schießpulverähnlicher Mischungen zur Herstellung von Raketen benutzten. Aber Schießpulver selbst hatten die Chinesen bei der Belagerung von Sianfu im Jahre 1268 nach Marco Polo noch nicht. Ja, selbst im Jahre 1621 waren Kanonen den Chinesen noch unbekannt, als sie bei uns im dreißigjährigen Kriege donnerten.

Im arabischen Sprachgebiet beschrieb zuerst Geber in Marokko Ende des 7. Jahrhunderts die pyrotechnischen Eigenschaften des Salpeters. Einige seiner Schriften wurden 1678 in Amsterdam herausgegeben. Aber

[1]) Lexicon Universale, Leipzig 1740, Zedler.

[2]) Man vgl. z. B. Otto N. Witt, Ausblühungen am Mauerwerk des Campanile von San Giorgio Maggiore bei Venedig. Chem. Ind. 1895, 53.

[3]) J. Upmann, Das Schießpulver. Braunschweig 1874, Vieweg.

erst seit 1225 benutzten die Araber den Salpeter zur Herstellung von Schießpulver. Die wichtigste Quelle dafür ist die 1804 in Paris aufgefundene Handschrift von Marcus Graecus[1] über die Bereitung des Schießpulvers und des Griechischen Feuers: Liber ignium ad comburendos hostes. Marcus Graecus hat arabische Quellen, namentlich Geber benutzt, und daher verlegen einige Gelehrte die Entstehung seiner Schrift in das 8. Jahrhundert, andere in das 9. oder 11. Jahrhundert. Aber J. Upmann weist als wahrscheinlich nach, daß die Schrift von Marcus Graecus zwischen 1225 und 1280 verfaßt ist. Denn das darin beschriebene arabische Schießpulver existiere erst seit 1225. Andererseits hat Albertus Magnus, welcher nach Martin Crusius im Jahre 1280 starb, die Schrift von Marcus Graecus benutzt. Dieser gebrauchte für Salpeter den Ausdruck „Sal petrosi", der sonst nicht vorkommt, den aber Albertus Magnus von ihm angenommen hat. Sein Zeitgenosse Roger Bacon[2] nannte den Salpeter „Sal petrae".

Aus einem in St. Petersburg aufgefundenen arabischen Manuskript, dessen korrekte Übersetzung durch Fleischer in dem Werke von Upmann angeführt wird, ergibt sich, daß die Araber den Salpeter vor dem Jahre 1225 nicht zur Herstellung von Schießpulver benutzten.

In den Ländern Europas, namentlich in Deutschland, begann man bald nach dieser Zeit die Eigenschaften des Salpeters von denen anderer Salze deutlich zu unterscheiden. Es scheint, daß die Entdeckung des Schießpulvers in Deutschland trotz der Arbeiten von Albertus Magnus unabhängig von den Arabern erfolgt ist. Die Angaben über die Zeit der Entdeckung schwanken zwischen 1259 und 1354. Gewöhnlich wird sie Berthold Schwarz zugeschrieben, und mit größter Wahrscheinlichkeit in die Zeit um das Jahr 1313 verlegt. Sehr eingehend haben darüber gearbeitet: Oscar Guttmann[3] in London und Feldhaus[4] in Friedenau.

Guttmann bespricht eine lange Reihe der vorhandenen Dokumente und führt die sicher beglaubigten an. Danach waren den Arabern 1280 pulverähnliche Mischungen bekannt, aber sie benutzten solche 1313 noch nicht zum Schießen.

Dagegen fand Guttmann in einem Manuskript von 1326 in Oxford die Abbildung eines flaschenförmigen Geschützes zum Schleudern von Pfeilen. Ähnliche Böller wurden 1320 und 1327 in Holland und in Schottland zu Kriegszwecken benutzt. 1342 schoß man in Frankreich Pfeile aus eisenbeschlagenen Holzbüchsen. Das Pfund Pulver kostete damals etwa 30 Mark. Aus der Zeit von 1344—1348 sind mehrere amtliche Rechnungen über Ankauf von Schießpulver erhalten.

Feldhaus findet durch kritische Untersuchung der von Guttmann angeführten und vieler anderer Dokumente aus Deutschland, der Schweiz und Italien, daß die Entdeckung des Schießpulvers sich doch nicht so genau zeitlich feststellen läßt. Berthold Schwarz scheint nicht bloß das Pulver erfunden zu haben, sondern auch seine Anwendung zum Schießen. Aus dem Jahre 1341 werden bereits eiserne Kanonen und eiserne Kanonenkugeln erwähnt.

Sicher ist, daß Schießpulverfabriken bestanden: 1340 in Augsburg, 1348 in Liegnitz, 1360 in Lübeck (Rathausbrand). Man findet die An-

[1]) Nach Poggendorff's Handwörterbuch ist die Schrift von Marcus Graecus 1804 in Paris bei Laporte du Theil in 4° erschienen. Quarterly Journal of Science 1823, XIV.
[2]) De secretis operibus. Cap. 6.
[3]) Oscar Guttmann, Zeitschr. angew. Chem. 1904, S. 1060.
[4]) F. M. Feldhaus, Zeitschr. angew. Chem. 1906, S. 465.

gabe, daß Kanonen schon 1232 in Hovang, und in der Schlacht bei Crécy 1346 zwischen Engländern und Franzosen benutzt worden seien; doch sind diese Angaben nicht sicher. Selbst in der Beschreibung der Schlacht bei Azincourt 1415 zwischen Engländern und Franzosen erwähnt Barante noch keine Kanonen. In Deutschland waren Geschütze und Flinten bereits 1380 bekannt. Im Jahre 1414 brach der erste Hohenzoller die Burgen der märkischen Raubritter mit Hilfe der „faulen Grete". Die Zusammensetzung eines Schießpulvers von 1641 wird in der Zeitschr. angew. Chem. 1906, S. 1973 mitgeteilt. Es hatte damals schon ziemlich dieselbe Zusammensetzung, wie noch heute.

Gleichzeitig mit Marcus Graecus schrieb Raymundus Lullius oder Lullus, geb. 1235 auf Majorka, über Salpeter, den er Sal nitri nannte. Seine Schriften sind aber erst zwischen 1509 und 1616 in Köln, Paris, Frankfurt, Valentia, Augsburg, Venedig, Nürnberg und Straßburg erschienen. Die Ausbreitung der gelehrten Schriften begann überhaupt erst regelmäßige Form anzunehmen durch die Erfindung der Buchdruckerkunst durch Johann Gutenberg in Mainz 1436. Um diese Zeit begann auch die Blüte der sogenannten Alchemie, die auf dem Wege über die Pharmacie zur heutigen Chemie führte.

Im 15. Jahrhundert schrieb Basilius Valentiner,[1]) im 16. Georg Agricola, der für Salpeter die Bezeichnung „Halinitrum" gebrauchte.[2]) Die alchemistische Literatur ist reich an umständlichen Namen für Salpeter, die im Lexicon Universale von 1742 zusammengestellt sind. Aus ihnen sei nur noch der Name „Sal Infernalis" angeführt.[3])

Von den Schriftstellern der Übergangszeit sind zu nennen: J. J. Becher, geb. 1625 zu Speier, dessen Schriften durch Stahl 1735 in Leipzig herausgegeben wurden; Lémery, welcher der Pariser Akademie der Wissenschaften 1717 zwei Schriften über Entstehung und Gewinnung des ostindischen Kalisalpeters einreichte; und Georg Ernst Stahl, dessen Mitteilungen über Salpeter in einem kleinen Werke über „Gärungskunst" enthalten sind, welches aus dem Lateinischen ins Deutsche übersetzt, 1734 zu Frankfurt und Leipzig erschien. Stahl unterschied zwischen „Mauersalpeter" und Aphronitrum oder Halinitrum, was man wohl als Unterscheidung zwischen Kalisalpeter und Natronsalpeter zu deuten hat.

Seitdem gewannen die Bezeichnungen klareren Inhalt: Unter „Salpeter" verstand man vorwiegend den Kalisalpeter (Französisch Salpètre, Englisch Saltpeter) oder ostindischen Salpeter, den man heute wissenschaftlich exakt als Kaliumnitrat bezeichnet. Von diesem ist der Natronsalpeter zu unterscheiden, den man in Deutschland nach seinem wichtigsten Fundorte Chilisalpeter nennt (Französisch Nitrate de Soude, Englisch Nitre, Spanisch Salitre), und den man heute wissenschaftlich exakt als Natriumnitrat bezeichnet.

Als im Anfang des 19. Jahrhunderts die ersten Schiffsladungen Natronsalpeter aus den peruanischen, bolivianischen und chilenischen Häfen nach Europa kamen, adoptierte man in Deutschland vorübergehend die spanische Bezeichnung. In der bayerischen Zoll- und Mautordnung von 1807 wird

---

[1]) Kopp, Geschichte der Chemie, III, S. 303.

[2]) Agricola lebte 1494—1555. Seine Schriften erschienen in Basel 1657, deutsch in Freiberg 1806—13.

[3]) Nicht zu verwechseln mit Lapis Infernalis, Höllenstein, womit Silbernitrat gemeint war.

neben Salpeter auch Saliter angeführt. Ebenso im Zolltarif von 1811. Im sächsischen „Grenz-Accisetarif" von 1822 figuriert „Salpeter nitrum". Daraus entstand Salniter. Im badischen Zolltarif von 1812 wird „Salpetersalz" aufgeführt; ebenso in der württembergischen Zollverordnung von 1812 und dem Zolltarif von 1824. In der Zollerhebungsrolle von 1840/42 wird von salpetersaurem Natron gesprochen.[1]) Endlich bürgerte sich die kürzere Bezeichnung „Chilesalpeter" ein.

[1]) Diese Angaben sind entnommen aus Gustav Müller, die chemische Industrie in der deutschen Zoll- und Handelsgesetzgebung. Berlin 1902. Heyfelder.

Natriumnitrat.

Vorkommen. Das Natriumnitrat, auch Natronsalpeter, Perusalpeter, Chilesalpeter (engl. nitre) genannt, findet sich in größter Menge in dem fast regenlosen Teil der Westküste von Südamerika. Nach einem Bericht des englischen Generalkonsuls Walker[1]) in Bogotá erstreckt sich die salpeterführende Zone von 19° 12′ südlicher Breite bis 25° 45′ südlicher Breite. Nach Semper und Michels[2]) ist die Westküste Südamerikas zwischen dem 4. und 26. Grad südlicher Breite, d. h. ungefähr zwischen Guayaquil und Caldera auf einer Länge von 2000 Kilometern nahezu regenlos und vegetationsfrei. Davon sind nach A. Plagemann[3]) nur die südlichen 700 Kilometer salpeterführend. Er begrenzt die salpeterführende Zone durch den 18. und 27. Grad südlicher Breite und den 69. und 70. Grad westlicher Länge von Greenwich, doch sind die nördlichen und südlichen Ausläufer der Salpeterzone gegenwärtig noch nicht abbauwürdig. Als Charles Darwin auf seiner Weltreise Iquique und Pisagua besuchte, erfuhr er, daß in dieser Gegend nur in vielen Jahren einmal ein leichter Regenschauer fällt. Daher ist der Boden dort mit weißem Sande ohne jede Vegetation bedeckt.[4]) Nach Plagemann findet sich auf den Spitzen der Küstencordillere, die häufig in Nebel gehüllt sind, ein spärlicher Graswuchs, der den Guanacos kärglichen Lebensunterhalt gewährt. Er berichtet von einem Regenfall anfangs der achtziger Jahre, der großen Schaden an den unter freiem Himmel lagernden Salpetervorräten anrichtete. Im Jahre 1902 führte der sogenannte Rio Loa — sonst ein trockenes Flußbett — Hochwasser, d. h. eine Schlammflut, die mitunter sogar den Ozean erreicht. Plagemann gibt auf S. 47 seines Werkes eine sehr schöne Abbildung des Loa-Bettes mit der Anlage einer Stauwehrs zur Einrichtung eines elektrischen Kraftwerks.

Die umstehende Karte ist aus Frémy's Encyclopédie V, 1, S. 295 entnommen, aber nach Semper und Michels und der Estadistica Minera de Chile en 1903 abgeändert.[5]) Sie umfaßt den mittleren, wichtigsten

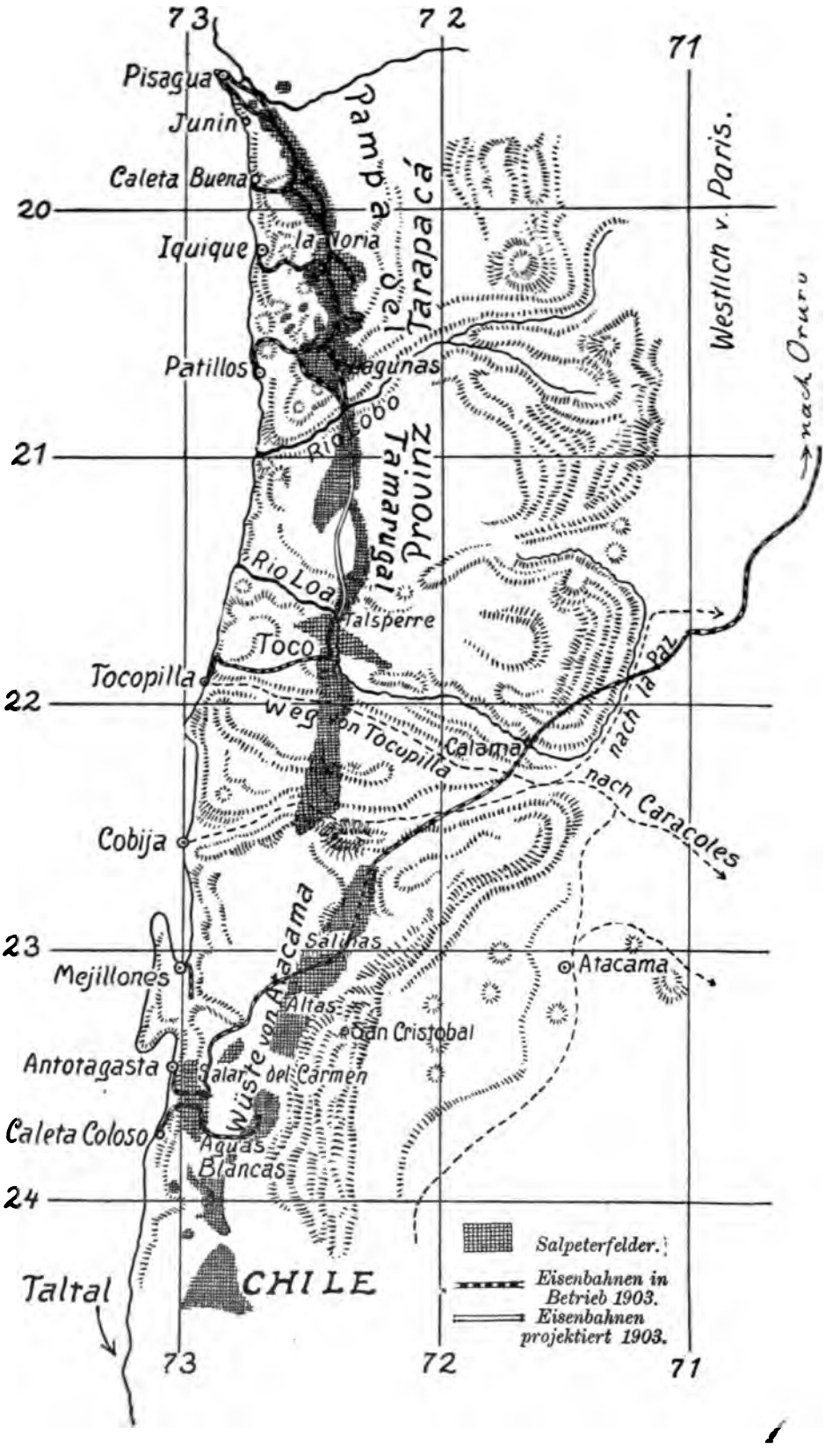
[1]) Walker, The Nitrate Trade of Chile. Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, S. 664.

[2]) Bergassessor Dr. Semper und Dr. Michels: Die Salpeterindustrie Chiles. Zeitschr. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1904, Band 52. Sonderabdruck von Wilhelm Ernst & Sohn in Berlin 1904. 6 Mk.

[3]) A. Plagemann, Der Chilesalpeter. Berlin 1905. Saaten-, Dünger- und Futtermarkt, SW. 29. Aus der Waage'schen Sammlung. Besthorn Gebr. in Hamburg, Alter Wall 10.

[4]) Nach C. M. Aikman, Blackwood's Mag. März 1892, 1—9; Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, S. 347.

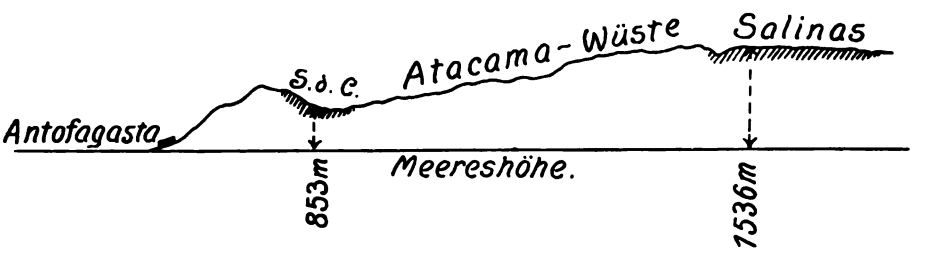
[5]) Hier ist absichtlich eine ältere Karte gewählt worden, weil auf einigen neueren z. B. die entwicklungsgeschichtlich interessante Salina la Noria nicht mehr angegeben ist.


73
72
71
Pisagua
Junin
Caleta Buena
20
Iquique
la Noria
Pampa del Tamarugal
Provinz Tarapacá
Patillos
Lagunas
Rio Loa
21
Rio Loa
Talsperre
Toco
Tocopilla
22
Weg von Tocopilla
Calama
nach La Paz
nach Caracoles
Cobija
Wüste von Atacama
23
Salinas
Mejillones
Atacama
Altas
San Cristobal
Antofagasta
Salar del Carmen
Caleta Coloso
Aguas Blancas
24
Taltal
CHILE
Westlich v. Paris.
nach Oruro
Salpeterfelder.
Eisenbahnen in Betrieb 1903.
Eisenbahnen projektiert 1903.
73
72
71

Teil der salpeterführenden Zone. Eine Spezialkarte des nördlichen Teiles nach A. Bertrand findet sich in dem Werke von Wilhelm E. Billinghurst[1]) und in der Besprechung dieses Werkes durch L. Darapsky in Santiago.[2]) Die letztere Karte reicht vom Flusse Camarones im Norden bis zum Flußbett des Loa im Süden, und zeigt die Lagen der einzelnen Salpeterfabriken (oficinas). Die genauesten Spezialkarten der einzelnen Gebiete verdanken wir Semper und Michels.

Die Salpeterlager finden sich in dieser Zone nester- oder felderweise; sie sind auf der Karte durch Schraffierung angedeutet. Lehrreich sind auch Querschnitte durch das Land senkrecht zur Küstenlinie, aus denen man die Höhenlage der Salpeterfelder ersehen kann. Aus dem Süden des Salpetergebietes teilt Dr. G. Langbein[3]) in San Juan, Peru, einen schematischen Schnitt von Antofagasta landeinwärts mit stark erhöhten Vertikalen mit. (Siehe die beistehende Skizze.) Das Hauptsalpeterfeld liegt

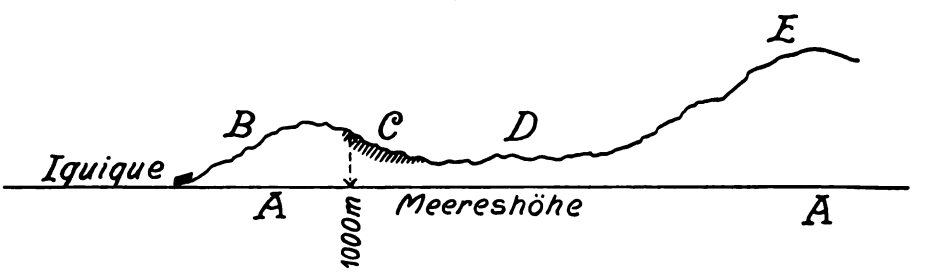
Fig. 2.



in 1536 m Meereshöhe in oder hinter der Atacama-Wüste. Außerdem findet sich noch ein Salpeterlager, Salar del Carmen genannt, in der Bodensenkung in 853 m Meereshöhe unmittelbar hinter der Küstenerhebung. Langbein nimmt an, daß die letztere eine sekundäre Lagerstätte ist, entstanden aus eingetrockneten salpeterhaltigen Abwässern der Salinas und Oficinas, vielleicht auch der spärlichen Regenwässer, die keinen Abfluß nach dem Meere fanden.

Walker gibt einen Schnitt durch den nördlichen Teil, etwa in der Gegend von Iquique (siehe die Abbildung). A bedeutet die Meereshöhe,

Fig. 3.



[1]) Wilhelm E. Billinghurst, Estudio sobre la geografia de Tarapacá.

[2]) Dr. L. Darapsky, Die Salpeterlager von Tarapacá. Chemiker-Zeitung 1887, Band 11, Nr. 50, S. 752. Auch im Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, S. 545. „Das Departement Taltal . . ." Berlin 1900.

[3]) G. Langbein, Dingler's Journal 1879, Band 232, S. 453—460.

B das Küstenland, C die Salpeterlager, D das Tal oder die Pampa von Tamarugal, E die Vorberge der Cordilleren.[1])

Dieses Salpetervorkommen ist zuerst durch Mariano de Rivero[2]) im Jahre 1821 beschrieben worden, wenn es damals auch schon längst bekannt war. Die späteren genaueren Beschreibungen sind bereits erwähnt worden — von J. Upmann 1874; G. Langbein 1879; Billinghurst und Darapsky 1887 und 1900; Walker 1890 und Aikman 1892. Aus ihnen ergibt sich, daß sich dicht an der Küste des Stillen Ozeans eine Kette von Granit-, Porphyr- und Trachytbergen hinzieht, an deren östlichem Abhange sich die Salpeterlager an abflußlosen Stellen finden. Hinter dieser Küstenzone dehnt sich ein wüster Streifen aus: im Süden die Wüste Atacama, weiter nördlich in der Provinz Tarapacá die Pampa von Tamarugal und die Pampa negra. In diesen Pampas wachsen nach Aikman einige Akazien, die durch Schneewasser von den Cordilleren Nahrung erhalten. Die Salpeterlager sind nun nicht bloß auf die oben erwähnte Küstenzone beschränkt, sondern kommen auch in der Atacama und der Pampa von Tamarugal vor.

Die neuesten und ausführlichsten Schilderungen verdanken wir Dr. L. Darapsky, Das Departement Taltal, Berlin 1900; Dr. Wilhelm Krull, Studie der Salpeterwüste und ihrer Industrie; Dr. M. Weitz, Sekretär der Delegation der vereinigten Salpeterproduzenten in Berlin W., Uhlandstraße 188, Semper und Michels und A. Plagemann. Diese Werke sind mit sehr schönen Abbildungen ausgestattet, von denen wir im folgenden einzelne reproduzieren werden.

Der Landstrich, welcher die Wüste Atacama enthält, mit den Haupthäfen Antofagasta und Mejillones, gehörte früher zu Bolivien. Die Provinz Tarapaca mit den Haupthäfen Iquique und Pisagua gehörte früher zu Peru. Während des letzten Krieges 1879—1884 nahm Chile schon 1880 von diesen salpeterführenden Landstrichen Besitz, die auch durch den Friedensschluß mit ihm vereinigt blieben.

In allen chilenischen Fundstätten ist der Salpeter in einer Schicht salpeterführender Erde enthalten. Dieser Salpeterboden oder der Caliche liegt einige Zoll unter der Oberfläche, und hat nach Aikman eine Mächtigkeit von einigen Zollen bis zu 12 Fuß. Die Salpetererde von Atacama enthält 25—40 Proz., von Tarapaca 30—50 Proz. $NaNO_3$. Der Caliche liegt auf einer weichen Erde auf, Cova genannt, und ist von einer hartgebackenen Scholle, der „Costra" bedeckt. Die Salpetererde enthält außer Salpeter noch mancherlei andere Salze, namentlich Gips, Natriumsulfat und Chlornatrium. Langbein schätzte ihre durchschnittliche Mächtigkeit auf 30—40 cm; Darapsky auf 50 cm.

Die beigefügte Abbildung, Fig. 4, zeigt ein Stück der Salpeterwüste, in der einige Leute beschäftigt sind, nach Durchbrechung der harten Costra Muster der darunter vermuteten Salpetererde zu nehmen, und um zugleich Bohrlöcher für etwaige spätere Sprengungen anzulegen.

Die Bodenfläche wird in Chile nach Estacas gemessen. 1 Estaca = 40 000 Quadrat Varas (Ellen) = 27 040,55 qm. Die Oberfläche der Salpeterlager Chiles führt Darapsky wie folgt an:

[1]) Bei Semper und Michels bis zur hohen Cordillere ausgestaltet.
[2]) Nach H. Polakowsky, Der Chilesalpeter 1893, S. 72.

Fig. 4.

Versuchsbohrungen auf einem Salpeterfelde.

selten und spärlich, so wird die salpeterhaltige Schicht nur etwas von der Oberfläche zurückgedrängt. Wird eine solche Stelle, an der Salpeter ausblüht, vor Regen geschützt, z. B. an einer Stallmauer oder einer bloßgelegten Dunggrube, so wächst der Salpeter nach, wenn man den ausgeblühten abkratzt („Mauersalpeter"). Auch im „Salar del Carmen" bei Antofagasta in Chile [1]) und im Tafla in Ägypten [2]) ist ein solches Nachwachsen beobachtet worden.

Außer dieser biologischen Nitratbildung ist noch die atmosphärische durch elektrische Entladungen zu erwähnen. Wenn Blitze und stille Ausgleichungen auch immer nur kleine Mengen Ozon und Nitrat erzeugen, so können sich diese Mengen doch im Laufe von Jahrtausenden zu erheblichen Mengen summieren. Vorbedingung dafür aber sind geringe Regenfälle in abflußlosen Gebieten.

Für die Bildung der Salpeterlager in Chile nahm man lange Zeit die Erklärungen von Carl Nöllner [3]) als die wahrscheinlichsten an. Nach ihm war das jetzige Hochland von Atacama und Tarapacá einst Meeresboden, der sich langsam hob. Hier sammelten sich gewaltige Mengen von Seetangen an, die eventuell auch durch Sturmfluten über die Küstenerhebungen geworfen wurden. Durch Fäulnis und Verwesung dieser Tangmassen auf abflußlosem Boden konnte Salpeter entstehen, und zwar bei dem Vorherrschen der Natronsalze Natriumnitrat. Für die Richtigkeit dieser Theorie spricht das Vorkommen von Ablagerungen von Meersalz und von Calciumborat und Boronatroncalcit in der Salpetererde; der geringe Kaligehalt des Chilesalpeters, welcher demjenigen der Seepflanzen entspricht; und endlich der beständige Jodgehalt des Chilesalpeters. Die Seetange (namentlich die Fucus-, Laminaria- und Ulva-Arten) sind als Aufspeicherer von Jod bekannt, in deren Asche (in Schottland Kelp, in Frankreich Varec genannt) das Jod 1811 von Courtois entdeckt wurde.[4]) Nach Walker enthalten je 100 kg Rohsalpeter 50 g Jod, dessen Vorkommen außer durch Tange nur noch durch Seefische zu erklären wäre. Der Lebertran des Kabliau (Gadus morrhua) enthält in 10000 Teilen 3—4 Teile Jod. Aber in der Salpetererde von Chile fehlen Fischknochen, und Phosphate sind selten, so daß man von tierischer Herkunft des Jods absehen muß.

Nöllner's Theorie wurde von G. Langbein in Peru (Dingler's Journal 1879, Bd. 232, S. 453); Lyell, Principles of Geology; Darwin, Voyage of a naturalist; G. Bischof, Geologie; E. Pfeiffer, Kaliindustrie, S. 472; Fremy, Encyclopédie 5, 1, S. 297; und chilenischen Gelehrten als richtig angenommen. Nach Pfeiffer erreicht die sogenannte Salpetergärung das Maximum ihrer Intensität bei 37 ° C, also bei einer Temperatur, die in jenen Küstenstrichen Chiles oft vorhanden ist.

Andere Erklärungsversuche mögen nur kurz erwähnt werden. L'Olivier [5]) erblickt in den Salpeterlagern den Verdampfungsrückstand von Seen. A. Fröhde nimmt eine Entstehung des Chilesalpeters aus salpetrigsaurem Ammoniak an. Otto Kuntze [6]) führt die Bildung der Salpeter-

[1]) Semper und Michels, l. c. S. 14 und 25.
[2]) A. Plagemann, l. c. S. 72, Anm.
[3]) Carl Nöllner, Journal f. prakt. Chem. 1867, CII, S. 459; Wagner's Jahresbericht 1868, S. 290. Weitere Angaben in Wagner's Jahresber. 1871, S. 300; 1872, S. 290; 1879, S. 390.
[4]) Man vergleiche Kurt Pietrusky, Die Seealgenindustrie in Japan. Chem. Ind. 1907, S. 101—108.
[5]) L'Olivier, Wagner's Jahresber. 1876, S. 467. Von Langbein besprochen in Dingler's Journ. 1879, Band 232, S. 453.
[6]) Otto Kuntze, Geogenetische Beiträge. Leipzig 1895.

lager auf Herden von Lamas, Vicuñas, Alpacas und Guanacos zurück, welche die Gewohnheit haben, ihre Losung nur an bestimmten Stellen niederzulegen, und auch dort zu urinieren. Auf diese Weise häuft sich an solchen Stellen der Mist an. Da Lamas auch Salzwasser trinken, so enthalten ihre Ausscheidungen genügend Natron, um die Bildung von Natriumnitrat zu ermöglichen. Kuntze hat viele hundert solcher Mistplätze gesehen; manche davon waren bis zu 150 Fuß lang. Da Guano der spanische Ausdruck für Mist ist, so hat man die Guanacos wegen ihrer auffallenden Sitte danach benannt. Daß in solchen Misthaufen Salpeter entstehen kann, hat man schon seit dem Altertum beobachtet. Tatsächlich wird Kalisalpeter und Kalksalpeter aus tierischen Exkrementen gewonnen. Aber Kuntze erklärt nicht den Jodgehalt des chilenischen Salpeters. Selbst wenn man die Theorie L'Oliviers zu Hilfe nähme, würden noch Unwahrscheinlichkeiten übrig bleiben. Man kann daher die Kuntze'sche Bildungsweise nur für jodfreie Salpeterlager annehmen.

C. Ochsenius[1]) nahm eine Abschnürung von Meeresteilen an, die später gehoben wurden (Titicaca- und Popo-See), und von denen einzelne austrockneten und die Salzwüsten (Salare) bildeten. Den Salpetergehalt führt er auf Einwehen von Guanostaub zurück. Aber wichtiger ist das Vorkommen von Guanolagern in der Salpeterpampa selbst. Durch deren Auslaugung und Oxydation konnte Salpeter entstehen. Semper und Michels haben diese Theorie eingehend besprochen.[2])

Muntz[3]) und Plagemann[4]) führen die Salpeterbildung auf die eingangs geschilderten biologischen Tatsachen zurück. Da man in der Nähe von Corocoro in Bolivia in etwa 3800 m, und in der Pampa del Tamarugál in Tarapacá in etwa 1100 m heutiger Höhe über dem Meere Skelette von Mastodonten, Megatherien (Riesenfaultieren) und anderen Riesensäugern gefunden hat,[5]) so muß das Klima dieses Landstrichs im Tertiär und Pleistozän günstigere Lebensbedingungen für Pflanzen und Tiere geboten haben, als gegenwärtig. Dadurch erklärt sich die Herkunft der organischen Substanzen, welche die Salpeterbildung ermöglichten. Plagemann nimmt an, daß das Hochland von Bolivia und Atacama seit dem Tertiär bis zur letzten Eiszeit teilweise von Binnenmeeren und Süßwasserseen bedeckt gewesen ist. Er faßt seine Ansicht in die Worte: „Wie jeder anderer Salpeter, so ist auch der Chilesalpeter als Endprodukt der mit der Gesteinsverwitterung eng verknüpften Verwesung organischer Reste zu betrachten."

Endlich können zur Salpeterbildung auch elektrische Entladungen beigetragen haben. Krull[6]) hat experimentell nachgewiesen, daß Ammoniak in feuchter Luft durch Einwirkung von Ozon in salpetersaures Ammoniak übergeht, welches sich mit Chlornatrium zu Natriumnitrat umsetzt. Die Salpeterpampa zeigt, namentlich, wenn sie vom Küstennebel bedeckt ist, so starke elektrische Ladung, daß die Kleidung der Menschen bei leiser Berührung knisternde Funken gibt. Dieser Nebel steigt aber jeden Abend vom Meere über die Küstencordillere

[1]) Dr. C. Ochsenius, Die Bildung des Natronsalpeters aus den Mutterlaugen. Stuttgart 1887.
[2]) Semper und Michels, l. c. S. 23—26.
[3]) Muntz, Comptes rendus 1885, 101, S. 55 und 1265.
[4]) Plagemann, Geologisches über Salpeterbildung, Hamburg 1896 und l. c.
[5]) Plagemann, Der Chilesalpeter. Berlin 1905, S. 15.
[6]) Dr. Wilhelm Krull, Studie der Salpeterwüste und ihrer Industrie, S. 51. Semper und Michels, l. c. S. 26.

nach der Pampa hin auf. In der atmosphärischen Luft ist überall Ammoniak vorhanden. Wir werden bei Besprechung des Ammoniumnitrats darauf zurückkommen.

Es gibt also verschiedene Erklärungen für die Entstehung der Salpeterlager in Chile. Es ist durchaus nicht nötig, daß der Salpeter sich nur auf die eine oder die andere Weise gebildet habe; sondern die Bildung von Salpeter findet auf jede Weise statt, sobald die dazu erforderlichen Vorbedingungen vorhanden sind. In Chile trafen gerade sehr viele günstige Bedingungen zusammen.

Vorrat an Chilesalpeter. Bei der rasch wachsenden Ausfuhr von Salpeter aus Chile haben die Sachverständigen schon seit vielen Jahren versucht, den dort vorhandenen Vorrat abzuschätzen, um ein Urteil darüber zu gewinnen, wie lange Chile noch imstande sein wird, den Bedarf der Welt an Natronsalpeter zu decken. L. Darapsky[1]) in Santiago de Chile hat einige dieser Schätzungen zusammengestellt:

Im Jahre 1860 hat George Smith die Oberfläche des salpeterführenden Bodens auf 1393920000 Quadratyards veranschlagt, und daraus einen Vorrat von 63000000 t Salpeter berechnet.

Arancibia und Paz-Soldan schätzten im Auftrage der Peruanischen Regierung 1876 den Durchschnittsgehalt jeder Estaca Salpeterboden auf 100000—150000 spanische Centner (à 45 kg[2])). 1 Estaca = 27949,55 qm.

Billinghurst schätzte den Salpetervorrat Chiles auf 178000000 t.

Darapsky selbst kam zu einer mittleren Zahl. Er nahm die durchschnittliche Dicke der salpeterführenden Schicht zu 50 cm an. Daraus ergaben sich pro Estaca 656814 Ctr. Salpetererde (Caliche), und darin 145958 Ctr. Natriumnitrat. In der salpeterführenden Region sind im ganzen 21212 Estacas Salpeterfelder vorhanden gewesen, davon waren 7642 Estacas bereits erschöpft, so daß nur noch 13570 Estacas übrig blieben. Diese enthielten nach obiger Berechnung 1980630000 span. Ctr. oder 89129000 t Natriumnitrat.

Lagrange[3]) schätzte den Salpetervorrat Chiles auf 100000000 t Natriumnitrat.

Diese Schätzungen gehen so weit auseinander, daß in ihnen eine Abnahme des Vorrats durch den Export nicht erkennbar ist.

Im Jahre 1888 kündigte der Delegado Fiscal die Erschöpfung der Salpetervorräte in 25 Jahren an, so daß diese im Jahre 1913 eintreten müßte. Neuere Schätzungen des Delegado Fiscal im Jahre 1900 stellten jedoch noch eine Frist von 40 Jahren in Aussicht.

Nach dem Bericht des Handelssachverständigen beim Kaiserlich Deutschen Generalkonsulat in Valparaiso[4]) waren im Jahre 1900 noch 65 Millionen Tonnen Chilesalpeter vorhanden. Spätere Schätzungen gingen noch etwas darüber hinaus. Bei Fortdauer des gegenwärtigen Exports würde der Vorrat noch 46 Jahre reichen. Da die Ausfuhr aber rasch zunimmt, so würde sich die Erschöpfungsfrist entsprechend verkürzen.

---

[1]) L. Darapsky, Die Salpeterlager von Tarapacá. Chem.-Zeitg. 1887, Band 11, Nr. 50, S. 752.

[2]) Nach den meisten anderen Autoren ist der spanische Quintal gleich 46 kg. Jetzt rechnet man nach Quintales métricos zu 100 kg.

[3]) Nach C. M. Aikman, Die Salpeterfelder Chiles. Blackwoods Mag. März 1892; Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, S. 347.

[4]) Reichsamt des Inneren, Berichte über Handel und Industrie, Band 9, Heft 5. Chem. Ind. 1906, S. 227 u. 252.

Semper und Michels[1]) haben diese Angaben an der Hand der Berechnungen von K. Kärger[2]) nachgeprüft, und auf die einzelnen Salpeterbezirke angewendet. Danach wird der Bezirk von Tarapacá, der gegenwärtig bei weitem den meisten Salpeter liefert, nach etwa 17 Jahren, also um das Jahr 1920 erschöpft sein. Der Bezirk von Toco könnte bei der gegenwärtigen Inanspruchnahme noch 161 Jahre Salpeter liefern, aber er wird sicher, sobald die Produktion von Tarapacá nachläßt, in sehr viel stärkerem Maße ausgebeutet werden. Der Bezirk von Antofagasta kann die gegenwärtige Produktion kaum noch 25 Jahre durchführen. Der Bezirk von Taltál hat noch die größten Vorräte; allein der steigende Salpeterbedarf wird auch diese so rasch erschöpfen, daß die Lebensdauer der chilenischen Salpeterindustrie im ganzen sich auf 44 Jahre, d. h. ungefähr bis zum Jahre 1947 berechnet.

Francisco Valdes Vergara[3]) stellt die Erschöpfung der chilenischen Salpetervorräte um das Jahr 1923 in Aussicht.

A. Plagemann[4]) erwartet auf Grund ausführlicher Berechnungen den Beginn des Abblühens der chilenischen Salpeterindustrie um das Jahr 1923 und das Erlöschen um das Jahr 1940.

Diese bedrohlichen Schätzungen haben die Chilenische Regierung veranlaßt, die Ausdehnung der noch vorhandenen Vorräte durch Sachverständige erforschen zu lassen. Der Chilenische Staat besitzt gegenwärtig noch ungefähr 2000000 ha nitrathaltigen Boden. Nimmt man davon nur die Hälfte als abbauwürdig an, so sind in dieser 1 Million ha mindestens 10000 Millionen spanische Zentner (zu 101,41 engl. Pfunden) Nitrat enthalten. Nimmt man die Jahresausfuhr, die noch nie 40 Millionen Zentner überschritten hat, zu 80 Millionen spanischen Zentnern an, so würde der genannte Vorrat noch den Bedarf für 125 Jahre decken. Rechnet man aber zu diesen Staatsländereien noch die in Privatbesitz befindlichen hinzu, so erhöht sich der Nitratvorrat auf das Drei- oder Vierfache. Chile kann also noch auf Jahrhunderte hinaus die Welt mit Salpeter versorgen. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 502.

Zusammensetzung der Salpetererde. Die Salpetererde in Chile oder der Caliche ist ein wechselndes Gemenge aus Natriumnitrat, Chlornatrium, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Calciumsulfat (Gips) mit Erde. Letztere enthält Silikate, Sand, Calciumcarbonat, Eisenoxyd. Außerdem sind sehr kleine Mengen von Natriumjodat oder Jodnatrium und von Kalisalzen (Kaliumperchlorat) vorhanden.

Der Caliche liegt auf einer weichen, meistens kochsalzhaltigen Erde auf; wechselt in seiner Mächtigkeit von 0,2 bis zu 5 m, und wird von einer stark kochsalzhaltigen Schicht, der Costra, von 0,1—1,5 m Dicke bedeckt, die mitunter auch Phosphate oder Guano einschließt. Die Costra geht nach der Erdoberfläche hin in eine sandige oder tonige Erdschicht (Chuca) von wechselnder Dicke über.

Die Zusammensetzung der besten Sorten von Salpetererde ist aus folgenden Analysen von Machattie (Chem. News 1875 Band 31, S. 263) Blake und V. L'Olivier (Compt. rend. 26. Oktober 1875. Ann. de chim. et de phys. (5) VII, S. 280) ersichtlich:

---

[1]) Semper und Michels, l. c. S. 114.

[2]) K. Kärger, Landwirtschaft und Kolonisation im spanischen Amerika. Leipzig 1901, Bd. 2, S. 36.

[3]) Chem. Ind. 1904, 29; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 311.

[4]) A. Plagemann, l. c. S. 70.

Bestandteile des Caliche	bester weißer	guter	brauner	von Toco	von Toco
Natriumnitrat	70,62	64,98	60,97	51,50	49,05
Natriumjodat	1,90	0,63	0,73	—	—
Jodnatrium	—		—	Spur	Spur
Chlornatrium	22,39	28,69	16,85	22,08	29,95
Natriumsulfat	1,80	3,00	4,56	8,99	9,02
Chlorkalium	—	—	—	8,55	4,57
Chlormagnesium . . .	—	—	—	0,43	1,27
Magnesiumsulfat . . .	0,51	—	5,88	—	—
Calciumsulfat	0,87	—	1,31	—	—
Calciumcarbonat . . .	—	—	—	0,12	0,15
Kieselsäure u. Eisenoxyd	—	2,60	—	0,90	2,80
Unlösliches	0,92		4,06	6,00	3,18
Wasser	0,99	—	5,64	—	—
	100,00	99,90	100,00	98,57	99,99
Analytiker:	Machattie	Blake	Machattie	L'Olivier	

Semper und Michels[1]) führen folgende Analysen von Caliche an:

Bestandteile	I	II	III
Natriumnitrat . .	34,2	34,4	43,3
Kaliumnitrat . . .	1,6	nicht best.	nicht best.
Natriumjodat . .	0,2	—	—
Chlornatrium . .	32,0	4,0	Spur
Natriumsulfat . .	8,4	1,6	25,3
Calciumsulfat . .	6,3	1,6	30,9
Magnesiumsulfat.	2,0	5,4	—
Unlösliches . . .	14,0	49,69	0,4
Wasser	1,1	—	—
	99,8	96,69	99,9

Außerdem kommen gelegentlich noch kleine Mengen bis Spuren folgender Bestandteile vor: Calciumnitrat, Magnesiumnitrat, Chlormagnesium, Kaliumperchlorat, Chromat, Borat und Bromat und andere seltene Bestandteile.

Der beste weiße Caliche enthält mitunter dünne Schichten oder Nester von fast ganz reinem kristallisiertem Natriumnitrat. Der braune Caliche kommt in dichten Massen vor (40—45 Proz.), geht aber in mannigfachen Abänderungen in die gewöhnliche Salpetererde über (20—30 Proz.), welche an vielen Stellen damals noch nicht ausgebeutet wurde. Seitdem ist man aber dazu übergegangen, auch die schwächere Salpetererde zu verarbeiten.

[1]) Semper und Michels, l. c. S. 9.

Im Auftrage der chilenischen Regierung hat Villanueva[1]) folgende Analysen von Caliche ausgeführt:

Bestandteile des Caliche	Zwischen Taltal und Paposa		Von dem Lager etwa 100 km von Taltal					
Natriumnitrat . . .	47,2	10,1	32,3	29,4	26,8	23,3	21,5	21,1
Chlornatrium	7,4	8,7	Spur	Spur	2,6	2,8	0,7	25,3
Natriumsulfat und geb. Wasser bei 180° C	26,7	28,2	26,0	47,6	55,6	33,6	69,9	53,3
Natriumjodat	—	—	—	—	0,22	—	—	—
Unlösliches ($CaCO_3$) .	18,7	53,0	41,7	23,0	14,8	40,3	7,9	0,3
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,02	100,0	100,0	100,0

Das Lager zwischen Taltal und Paposa im nördlichsten Teil des alten Chile war etwa 0,5 m stark und bestand aus dunkelbraunem Caliche mit durchschnittlich 32 Proz. Natriumnitrat.

Das Lager etwa 100 km von Taltal enthält Nitroglauberit $Na_2SO_4 + 3\,NaNO_3 + 3\,H_2O$.

Muster der Salpetererde von Aguas Blancas von etwas über 1 m Mächtigkeit ergaben folgende Analysen:

Bestandteile	Caliche von Aguas Blancas.					
Natriumnitrat . . .	17,2	16,9	15,6	13,0	10,0	5,0
Chlornatrium . . .	11,0	17,0	35,5	34,6	35,5	9,0
Sulfat und Wasser .	20,7	56,6	21,7	48,2	22,5	74,0
Natriumjodat . . .	—	—	—	0,43	0,58	—
Unlösliches	51,1	9,5	27,2	3,7	31,4	9,0
	100,0	100,0	100,0	99,93	99,98	97,0

Einige dieser Muster scheinen dem Liegenden oder der Costra angehört zu haben. Sie enthielten Thenardit, Na_2SO_4.

Muster aus einer ausgesucht reinsten Schicht, die nur eine Handbreite stark war, aus der Gegend von Cachinal zeigten folgende Gehalte:

[1]) Von G. Langbein mitgeteilt, Dingler's Journ. 1879, Band 232, S. 453.

Bestandteile	Caliche von Cachinal				Durchschnitt von Cachinal
Wasser bei 180° C .	0,878	0,575	0,683	0,977	1,114
Natriumnitrat . . .	95,037	94,732	92,302	54,553	63,224
Chlornatrium. . . .	0,169	0,719	0,932	38,427	0,660
Natriumsulfat . . .	3,058	3,239	2,270	4,414	6,750
Natriumjodat. . . .	0,014	0,077	0,058	0,029	0,030
Unlösliches	0,212	0,670	3,741	0,836	28,210
	99,368	100,012	99,986	99,236	99,988

Die beiden ersten Muster hätten ohne Verarbeitung als Rohsalpeter in den Handel gebracht werden können.

Ein guter Caliche soll nach Polakowsky[1]) enthalten:

Natriumnitrat ($NaNO_3$) . .	50 Proz.
Chlornatrium (NaCl) . . .	26 „
Natriumsulfat (Na_2SO_4) . .	6 „
Magnesiumsulfat ($MgSO_4$) .	3 „
Unlösliches u. Wasser (H_2O)	15 „

Für den gegenwärtig verarbeiteten Caliche gaben Semper und Michels[2]) und A. Plagemann[3]) folgende Grenzwerte der wichtigsten Bestandteile an:

Bestandteile, Proz.	Semper und Michels	Plagemann
Natriumnitrat . . .	15—65	25—30
Kaliumnitrat	2—4	3—5
Jod als Jodat . . .	0,06—0,2	0,008—0,25
Chlornatrium. . . .	20—30	25—30
Kaliumperchlorat . .	Kleine Mengen	2—5
Natriumsulfat . . .	10—20	10—15
Unlösliches	—	20—30
Wasser	—	1—2

Analysen der Costra finden sich bei L'Olivier, Langbein und Darapsky. Das von Langbein untersuchte Muster war stark verwittert.

[1]) H. Polakowsky, Der Chilesalpeter und die Zukunft der Salpeterindustrie. 2. Aufl., 1895.

[2]) Semper und Michels, l. c. S. 9.

[3]) A. Plagemann, l. c. S. 8.

Bestandteile der Costra	von Toco	von Tarapacá	von Taltal
Wasser	—	3,443	1,6
Natriumnitrat	18,60	1,582	16,4
Natriumjodat	—	—	0,95
Chlornatrium	33,80	1,517	1,7
Natriumsulfat	16,64	74,917	72,1
Magnesiumsulfat	—	3,684	5,3
Chlormagnesium	1,62	—	—
Chlorkalium	2,44	—	—
Calciumsulfat	—	11,996	1,4
Calciumcarbonat	0,09	1,802	—
Kieselsäure und Eisenoxyd	3,00	—	—
Kieselsäure und Tonerde	—	0,791	—
Unlösliches	20,10	—	0,6
	96,29	99,722	100,05
Analytiker:	L'Olivier	Langbein	Darapsky

Andere Analysen von Costra-Mustern führen Semper und Michels an, mit einem Gehalt an Natriumnitrat von 6,1—14,6 Proz., und einem solchen an Kaliumnitrat von 1,3—1,7 Proz.

Zwischen dem Caliche und der Costra findet sich mitunter Gips in kleinkörnigen Aggregaten:

Calciumsulfat ($CaSO_4$)	77,482 Proz.
Wasser (H_2O)	20,488 „
Calciumcarbonat ($CaCO_3$)	0,948 „
Chlornatrium (NaCl)	0,151 „
Unlösliches	0,754 „
	99,823 Proz.

Auf den Gehalt des Caliche an Kaliumperchlorat ($KClO_4$) ist man erst seit 1886 aufmerksam geworden.

Der salpeterhaltige Ton („Marog") in Ägypten enthielt nach Analysen des Tewfikia College of Agriculture:[1])

Bestandteile des Marog	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
Feuchtigkeit bis 100° C	2,44	1,83	3,42	2,68
Kieselsäure	19,34	10,37	22,56	22,81
Kohlensäure	14,77	8,43	7,02	5,92
Phosphorsäure	0,57	1,72	0,29	0,27
Schwefelsäure	3,82	9,87	7,13	6,87
Salpetersäure	9,40	9,94	8,82	11,77
Chlor	4,90	12,62	6,31	6,31
Eisenoxyd	4,37	4,37	5,65	5,27
Tonerde	11,03	6,88	12,94	12,90
Kalk	18,90	16,31	13,36	11,51
Magnesia	0,67	1,13	1,12	0,90
Kali	0,10	3,45	0,18	0,21
Natron u. gebundenes Wasser	10,74	15,77	12,55	13,84

[1]) Chem. Ind. 1895, S. 339.

Von den Salpeterlagern in Kalifornien hat G. E. Bailey[1]) 104 Muster untersucht, die aber wohl nicht alle glücklich gezogen sind. Der Durchschnittsgehalt stellte sich nur auf 9,54 Proz. $NaNO_3$. Nach anderen Angaben[2]) enthält die dortige Salpetererde 15—40 Proz. Salpeter.

Verarbeitung der Salpetererde. Nach H. Polakowsky[3]) hat bereits 1809 Haenke angegeben, wie der Caliche zu verarbeiten sei. 1810 fabrizierte man danach schon Salpeter. 1821 beschrieb Mariano de Rivero die Salpeterlager in der Pampa del Tamarugal. 1822 wurden 1044 t Salpeter exportiert. Nach Walker[4]) begann die planmäßige Ausbeutung der Salpeterlager im Jahre 1813. Die statistischen Nachweise der Produktion beginnen aber erst 1830. Die Entwicklung zur Großindustrie datiert seit 1852.

Während man anfänglich nur die reichsten Caliches ausbeutete, ist man nach und nach auch zur Verarbeitung der ärmeren übergegangen. Indem man einen Teil des Liegenden und der Costra mit dem eigentlichen Caliche vermischt verarbeitete, ist man dazu gelangt, den durchschnittlichen Gehalt der jetzt verarbeiteten Salpetererde zu 18 Proz. $NaNO_3$ zu rechnen. Ja, es ist Aussicht vorhanden, sogar die Rückstände aus früherer Zeit (Ripios) mit nur 15 Proz. $NaNO_3$ aufzuarbeiten.[5])

An den Stellen, wo die Salpetererde reich genug ist, und Wasser und Kohle beschafft werden kann, wird sie bergmännisch gewonnen, und zwar fast ausschließlich durch Tagebau. Die taube Decke wird weggeräumt, die Costra abgehoben oder weggesprengt, und der Caliche durch Handscheidung von der Costra und dem Liegenden getrennt. Diese Gewinnungsstätten heißen Calicheras oder Salinas. Der Caliche wird durch einen Auslauge- oder Löseprozeß auf Salpeter verarbeitet. Dies geschieht in den an Ort und Stelle eingerichteten Salpeterfabriken oder Oficinas.

Die beigefügten Abbildungen zeigen in Fig. 5 ein Salpeterfeld, auf welchem soeben durch Sprengung einer Reihe Bohrlöcher die Costra aufgebrochen ist, sodaß eine Art Graben entstanden ist, von dem aus die Salpetererde abgebaut werden kann. Die Arbeiter sind damit beschäftigt, durch schwere Hämmer die Salpetererde (Caliche) von der harten Costra zu trennen.

Fig. 6 zeigt das Bild einer Salzsteppe (Salar), und im Hintergrunde ein Salpeterwerk (Oficina).

Fig. 7 gibt den trostlosen Anblick eines abgebauten Salpeterfeldes.

Die ersten Einrichtungen[6]) zur Verarbeitung der Salpetererde waren sehr primitiv. Der ausgesucht beste Caliche wurde mit der Hand mit Hilfe großer Holzkeulen zerstampft und in offenen eisernen Kesseln „Paradas" in Wasser gelöst. Diese Kessel werden als schmiedeeiserne Pfannen von 2 m Durchmesser beschrieben. Es ist aber auch möglich, daß man an einzelnen Orten gußeiserne Kessel benutzte. Die Kessel waren derart eingemauert, daß je zwei von ihnen durch eine Feuerung von unten her erhitzt werden konnten. Als Heizmaterial benutzte man englische Steinkohle oder Braunkohle aus Chile. Man erhitzte in diesen Kesseln Brunnenwasser oder Waschwasser zum Sieden, und trug die gröblich zerkleinerte Salpetererde ein. Jeder

[1]) Vgl. Semper und Michels, l. c. S. 29.
[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1903, 45. Am Colorado Fluß ebendort 1907, 1157.
[3]) H. Polakowsky, Der Chilesalpeter, 1893 S. 72.
[4]) Walker, Nitrate Trade of Chile. Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, S. 664.
[5]) Chem. Ind. 1906, S. 231.
[6]) Alberto Herrmann, La produccion en Chile de los Metales i Minerales . . . desde la Conquista hasta fines del año 1902. Santiago de Chile 1903; p. 69.

Arbeiter beim Aufräumen eines Abbaugrabens nach der Sprengung der Costrà.

Fig. 6.

Salzsteppe (Salar), im Hintergrunde eine Oficina.

Fig. 6.

Salzsteppe (Salar), im Hintergrunde eine Oficina.

NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

Kessel konnte auf diese Weise eine Beschickung von knapp 450 kg Caliche aufnehmen. Die nach Abschäumen und Klären erhaltene gesättigte Lösung ergab in hölzernen Kristallisiergefäßen 40 Proz. Rohsalpeter und 60 Proz. Mutterlauge. Letztere wird in diesem Verfahren nach mehrmaligem Gebrauch sauer und greift das Eisen an. Deshalb würden Paradas aus widerstandsfähigerem Gußeisen solchen aus Schiedeeisen vorzuziehen sein. Gußeiserne Kessel sind aber schwierig zu transportieren und verbrauchen noch weit mehr Brennmaterial als die schmiedeeisernen. Deshalb würde es wohl am zweckmäßigsten sein, die freie Säure durch Soda abzustumpfen. Dies wäre auch deshalb zu empfehlen, weil während des Auflösens des Caliche mit dem Wasserdampf beträchtliche Mengen Jod entweichen, was man durch Zusatz von Soda verhindern könnte.

Dieser Auslaugungsprozeß beruht auf der Tatsache, daß Natriumnitrat in heißem Wasser sehr viel leichter löslich ist, als in kaltem, während die Löslichkeit des Chlornatriums mit der Temperatur nur wenig zunimmt.

1 Teil Natriumnitrat erfordert zur Lösung:

bei:	nach Marx:	nach Kopp:
— 6° C	1,58 Teile Wasser	—
0° C	1,25 „ „	—
18,5° C	—	1,14 Teile Wasser
119° C	0,46 „ „	—

Nach Maumené braucht man, um 1 kg Natriumnitrat aufzulösen, folgende Mengen Wasser:

Bei °C	Wasser kg	Bei °C	Wasser kg	Bei °C	Wasser kg	Bei °C	Wasser kg
0	1,41	30	1,018	60	0,763	90	0,604
10	1,273	40	0,917	70	0,703	100	—
20	1,137	50	0,833	80	0,650	119,4	0,468

Nach Poggiale und Griffiths lösen 100 Gewichtsteile Wasser folgende Gewichtsteile Natriumnitrat ($NaNO_3$):

Bei °C	$NaNO_3$ Gew.-T.	Bei °C	$NaNO_3$ Gew.-T.	Bei °C	$NaNO_3$ Gew.-T.	Bei °C	$NaNO_3$ Gew.-T.
—6	68,80	20	89,55	60	119,94	100	168,20
0	79,75	30	95,37	70	129,63	110	(189)
10	84,30	40	102,31	80	140,72	120	225,30
16	87,63	50	111,13	90	153,63	122	*)

*) Siedepunkt der gesättigten Lösung. Die letzte Bestimmung ist nach Griffiths.

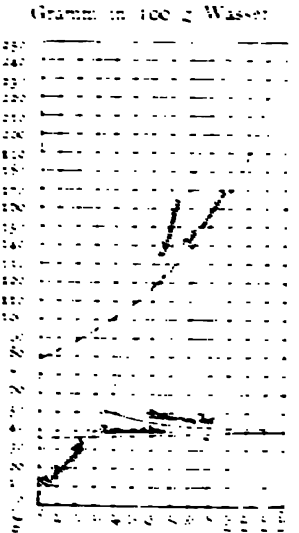
Diese Löslichkeit wird durch die Gegenwart von Kochsalz etwas beeinträchtigt. Nach Anthon lösen z. B. 100 Teile Wasser von 20° C, denen man 25 Teile Chlornatrium zugefügt hat, statt der in reinem Wasser lös-

lichen 88 bezw. 89.55 Teile, nur 52.8 Teile Natriumnitrat. Bei 120° C nimmt die gleiche Menge Wasser etwa 220 Teile Natriumnitrat und nur noch etwa 15 Teile Chlornatrium auf.

In den beistehenden Diagrammen[1] sind in Fig. 8 die Gewichtsmengen in Grammen angegeben, welche von Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Chlornatrium und Natriumsulfat in 100 Gramm Wasser zwischen 0° C und 120° C sich auflösen, wenn jedes dieser Salze **allein** vorhanden ist; und ferner in Fig. 9 die Gewichtsmengen von Natriumnitrat und Chlornatrium, wenn diese beiden Salze **gleichzeitig** in Lösung gehen. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Löslichkeit des einen dieser Salze durch die Gegenwart des anderen verringert wird, daß aber die Löslichkeit des Salpeters über 100° C von der kleinen Menge des gleichzeitig vorhandenen Chlornatriums praktisch nicht mehr beeinflußt wird.

Fig. 8.

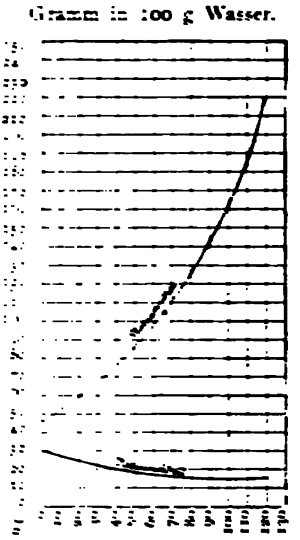
Gramm in 100 g Wasser.



Löslichkeit von Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Chlornatrium und Natriumsulfat in Wasser.

Fig. 9.

Gramm in 100 g Wasser.



Gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Natriumnitrat und Chlornatrium.

Die Lösungsrückstände aus den Paradas, die sogenannten „Ripios", enthielten immer noch 15–25 Proz. $NaNO_3$. Sie werden erst jetzt in besseren Einrichtungen aufgearbeitet.

Einen bedeutenden Fortschritt machte man seit 1853 in der Provinz Tarapacá noch unter peruanischer Regierung. An Stelle der kleinen Paradas stellte man große rechtwinkelige Pfannen, „Cachuchos", aus Schmiedeeisen von 20 Fuß Länge, 7 Fuß Breite und 6 Fuß Tiefe auf, die durch Dampf erhitzt wurden. Die beigefügte Abbildung, Fig. 10, zeigt das Innere eines solchen Laugekastens mit aufgehobenen Siebboden. Eine solche Pfanne konnte in einer Operation 500 spanische Zentner oder 23 000 kg Caliche aufnehmen. In 24 Stunden konnte man auf diese Weise in 4 Operationen 2000 spanische Zentner oder 92 000 kg Caliche

[1] Aus Sempell und Michaelis, S. 42 entnommen.

verarbeiten. Später baute man die Cachuchos immer größer. A. Plagemann (S. 25) führte folgende Dimensionen als größte an: 9,1 m Länge, 2,4 m Breite und 2,7 m Höhe. Die Erhitzung des Lösungswassers geschah durch direkten Kesseldampf von 50 Pfund ($3^{1}/_{10}$ Atm.) Überdruck. Der

Fig. 10.

Inneres eines Lösekastens (Cachucho) mit Heizrohren und Siebboden.

Dampf wurde durch ein 2 Zoll weites eisernes Heizrohr eingeführt und trat durch kleine gegen den Boden gerichtete Löcher in die Flüssigkeit aus. Die siedendheiße gesättigte Lösung wurde in ein schmiedeisernes,

geheiztes Klargefäß „Chullador" abgelassen, wo der ungelöste Schlamm, die „Borra", sich absetzen konnte. Zur Gewinnung des gewöhnlichen 95 prozentigen Salpeters genugte $^1/_4$ stündiges Klären. Wollte man 96prozentigen oder noch reineren, sogenannten „raffinierten" Salpeter darstellen, so dehnte man das Klären im Chullador auf $^1/_2$ Stunde aus. Die geklärte Salpeterlösung wurde nach den flachen Kristallisierbecken abgezogen.

Die groben unlöslichen Rückstände (Ripios) im Cachucho wurde mit Schaufeln herausgeschafft.

Gleichzeitig mit der Einführung dieser großen Lösepfannen verließ man die Zerkleinerung des Caliche durch Handarbeit und führte die Blake'schen Steinbrecher ein. Die beistehende Abbildung, Fig. 11, zeigt, wie der Caliche auf die Vorratsbühne oberhalb der Steinbrecher abgeladen wird.

Dieses Verfahren wurde in der Provinz Tarapaca allgemein benutzt, bis sie während des Krieges 1879—1884 mit Chile vereinigt wurde. Zugleich galt es damals als das beste. Denn in Taltal, der nördlichsten Provinz des alten Chile, wo man 1875 begann, Salpetererde zu verarbeiten, kannte man noch kein besseres Verfahren.

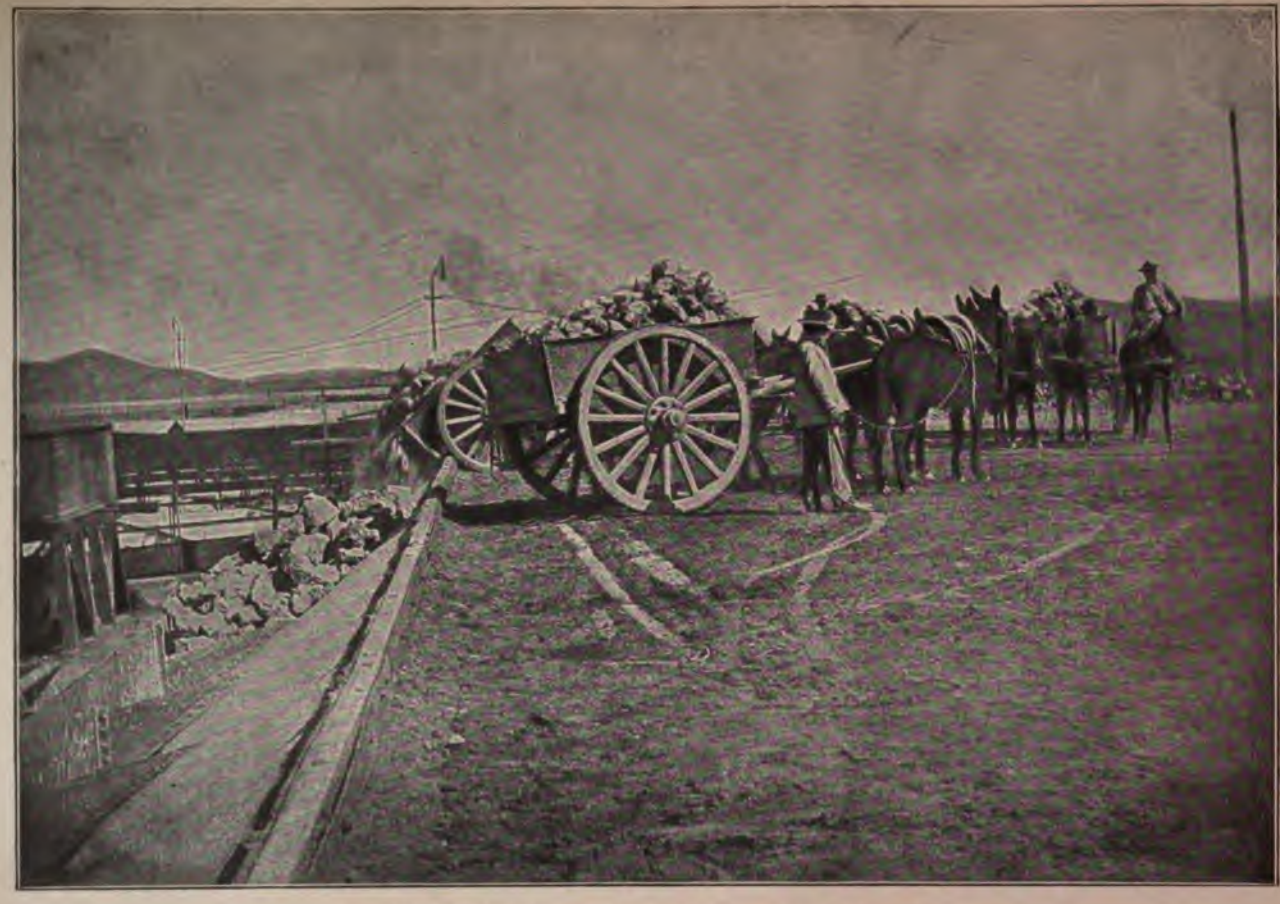
Obgleich den kleinen Paradas gegenüber die großen Cachuchos einen technischen Fortschritt bedeuteten, so krankten sie doch an sehr großem Wärmeverlust, an Salpeterverlusten in den Rückständen, und zwar sowohl in den groben Ripios aus den Cachuchos, als auch in dem Schlamm (Borra) der Chulladores und an den vielen Arbeitslöhnen.

An die Cachuchos von Tarapaca, die auch in der Gegend von Taltal benutzt wurden, reihen sich die Apparate an, die man in dem dazwischen liegenden ehemals bolivianischen Gebiet von Antofagasta und der Atacama benutzte. Da Caliche war hier ärmer und erforderte daher größere Apparate, um an Arbeitslöhnen zu sparen. G. Langbein hat die dortige Siedevorrichtung beschrieben.

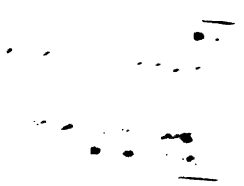
Man benutzte aufrecht stehende Zylinder aus Schmiedeeisen von 8—10 m Höhe und 3—4 m Durchmesser. Diese „Maquinas" genannten Apparate wurden durch Dampf unmittelbar geheizt. Die Kristallisation der gelösten Alkalisalze geschah in schmiedeeisernen Kasten von 4—5 m Seitenlänge und 1 m Tiefe und dauerte 3—4 Tage. Jede Maquina [illegible] 120 Stück [illegible] 3000 spanische Zentner = 135000—138000 kg Salpeter.

[illegible] erreicht, daß die [illegible] mit geschlossener [illegible] 11 m lang, 1,85 m [illegible] Dampfschlangen, seit [illegible] durch 7—10 hori- [illegible] waren. In dieses [illegible] Überdruck eingelassen [illegible] Kesselspeisewasser zurückgeleitet. [illegible] aus dem ausschließlich [illegible] stündig ist.

[illegible] und Waschlauge [illegible] erhitzt war, wurden [illegible] etwa 2000 kg Caliche [illegible] in den Wagen [illegible] beschleunigen, wurde



Entladen von Caliche über dem Vorratsraum der Steinbrecher.



unter jedem Wagen mittels eines Körting'schen Injektors Dampf und vorgewärmte Luft eingeblasen.

Dieser Apparat arbeitete ökonomischer als die vorher erwähnten. Er lieferte stärkere und reinere Rohlaugen (Langbein, Frémy).

Um 1 t Salpeter zu gewinnen, hatte man durchschnittlich 3 t Salpetererde zu verarbeiten.

Der Löserückstand enthielt noch 15—35 Proz. $NaNO_3$. Er wurde mit frischem Wasser ausgezogen und lieferte dadurch eine schwache Lauge, die bei der nächsten Operation zugegeben wurde. Die Mutterlauge kann nicht sehr oft wieder zum Lösen neuer Mengen Caliche verwendet werden, weil die Unreinigkeiten sich in ihr ansammeln und sie eine saure Reaktion annimmt. Solche Mutterlauge enthielt nach Reichardt:

Natriumnitrat . . .	23,30	Proz.
Chlornatrium . . .	8,59	„
Natriumjodat . . .	0,44	„
Magnesiumsulfat . .	2,21	„
Chlormagnesium . .	1,12	„
Gebundenes Wasser .	6,93	„
Lösungswasser . . .	57,41	„
	100,00	Proz.

Machattie fand als Mittel aus fünf Analysen in der letzten Mutterlauge einen Jodgehalt von 0,56 Proz., entsprechend 0,873 Proz. Natriumjodat. Durch rechtzeitigen Sodazusatz ließe sich der Jodgehalt ohne Zweifel erhöhen. Die letzten Mutterlaugen werden auf Jod verarbeitet.

Die neuesten Einrichtungen, welche um 1902 in allen großen Salpeterfabriken von Tarapacá, Toco und Taltal — aber noch nicht in Antofagasta — in Gebrauch standen, beschreibt Alberto Herrmann.

Dieses gegenwärtig vollkommenste Verfahren besteht in kontinuierlicher Auslaugung durch allmähliche Verdrängung der Lauge in einer Gruppe von Auslaugegefäßen, die nach dem System von Shanks[1]) miteinander verbunden sind. Die Gefäße sind aus Schmiedeeisen konstruiert und derart aufgestellt, daß sie unterfahren werden können, wie es in manchen Fabriken in England und Schottland zur Auslaugung der Rohsoda üblich ist. Der Inhalt der Auslagekästen wird durch geschlossene Dampfröhren erhitzt.[2]) Das Kondenswasser geht in die Dampfkessel zurück. Die Rückstände werden durch Öffnungen im Boden in die darunter gestellten Wagen fast automatisch entleert. Diese laufen auf Schienen bis zur Abladestelle. Dank der langsamen Durchdringung und Auslaugung enthalten die Rückstände nur 4—6 Proz. $NaNO_3$, je nach der Beschaffenheit der Salpetererde und der auf ihre Auslaugung verwendeten Sorgfalt.

Daraus ist ersichtlich, daß auch die älteren Ripios, die noch 15—35 Proz. $NaNO_3$ enthalten, mit Vorteil nach diesem neuesten Verfahren aufgearbeitet werden können.

Dieses neueste Verfahren fand seit der chilenischen Okkupation 1880 und seit dem Friedensschluß 1884 Eingang in Tarapacá und Toco. Wahr-

[1]) Dieses Auslaugesystem stammt von Buff-Dunlop her. Vgl. Lunge, Sodaindustrie II, S. 500 (Braunschweig 1894). Aber Buff und Dunlop haben noch vieles andere geschaffen, während der Name Shanks nur an die Laugerei erinnert.

[2]) Siehe die beistehende Abbildung Fig. 12 aus Semper und Michels l. c. S. 44. Es scheint, daß man die vorhandenen Cachuchos nach Shanks's System verbunden hat.

scheinlich haben auch die Fabriken von Antofagasta aus diesen Verbesserungen Vorteil gezogen.

Die Vorteile der Shanks'schen Laugerei sind: Beträchtliche Ersparnis an Brennmaterial; die Dampfkessel werden geschont und bleiben daher länger brauchbar, weil sie das Kondenswasser zurückerhalten; Fortfall der Chulladores und damit des in ihnen sich absetzenden Schlammes; nahezu automatische Entleerung der Auslaugekästen, wodurch viel Arbeitslohn gespart wird; und endlich das bessere Ausbringen, da die Rückstände nur 4—6 Proz. $NaNO_3$ enthalten.

Die heiße gesättigte Rohlauge kann ohne weitere Klärung nach den Kristallisierbecken abfließen. Es ist nicht angegeben, ob letztere mit Hilfe von Eismaschinen gekühlt werden. Aber es ist aus den Löslichkeitsverhältnissen klar, daß dadurch beträchtlich größere Ausbeute an Rohsalpeter gewonnen werden könnte. Ob die Mutterlauge eingedampft wird, um in einer zweiten Kristallisation noch Rohsalpeter zweiter Qualität zu gewinnen, oder ob sie sogleich in die Laugerei zurückgeht, ist nicht gesagt.

Die Kristallisation in den flachen Kästen dauert 4—6 Tage. Dann werden die Kristalle herausgenommen, auf schräge Bühnen gebracht, um abzutropfen, und um ev. mittels Brausen gewaschen zu werden. Alsdann wird der Salpeter auf den weiten Trocken- und Vorratsplätzen an der freien Luft getrocknet, bis er zum Verpacken reif ist. Die Abbildungen Fig. 13, 14 und 15 zeigen die Behandlung des Salpeters in einer großen Fabrik.

Aus der Mutterlauge wird, wie A. Plagemann[1]) anführt, mitunter erst das Jod ausgefällt, ehe sie wieder in die Fabrikation zurückgeht. Gut ausgekühlte Mutterlauge enthielt nach C. Gilbert[2]) aus zwei Oficinas in Tarapaca:

	San Pedro	Argentina
Spezifisches Gewicht	1,440	1,446
Natriumnitrat . . .	29,69 Proz.	27,86 Proz.
Kaliumnitrat	8,99 „	10,62 „
Wasser	48,09 „	47,41 „
	86,77 Proz.	85,89 Proz.

Die Mutterlauge der Oficina Alianza in Tarapacá hatte nach Semper und Michels[3]) folgende Zusammensetzung:

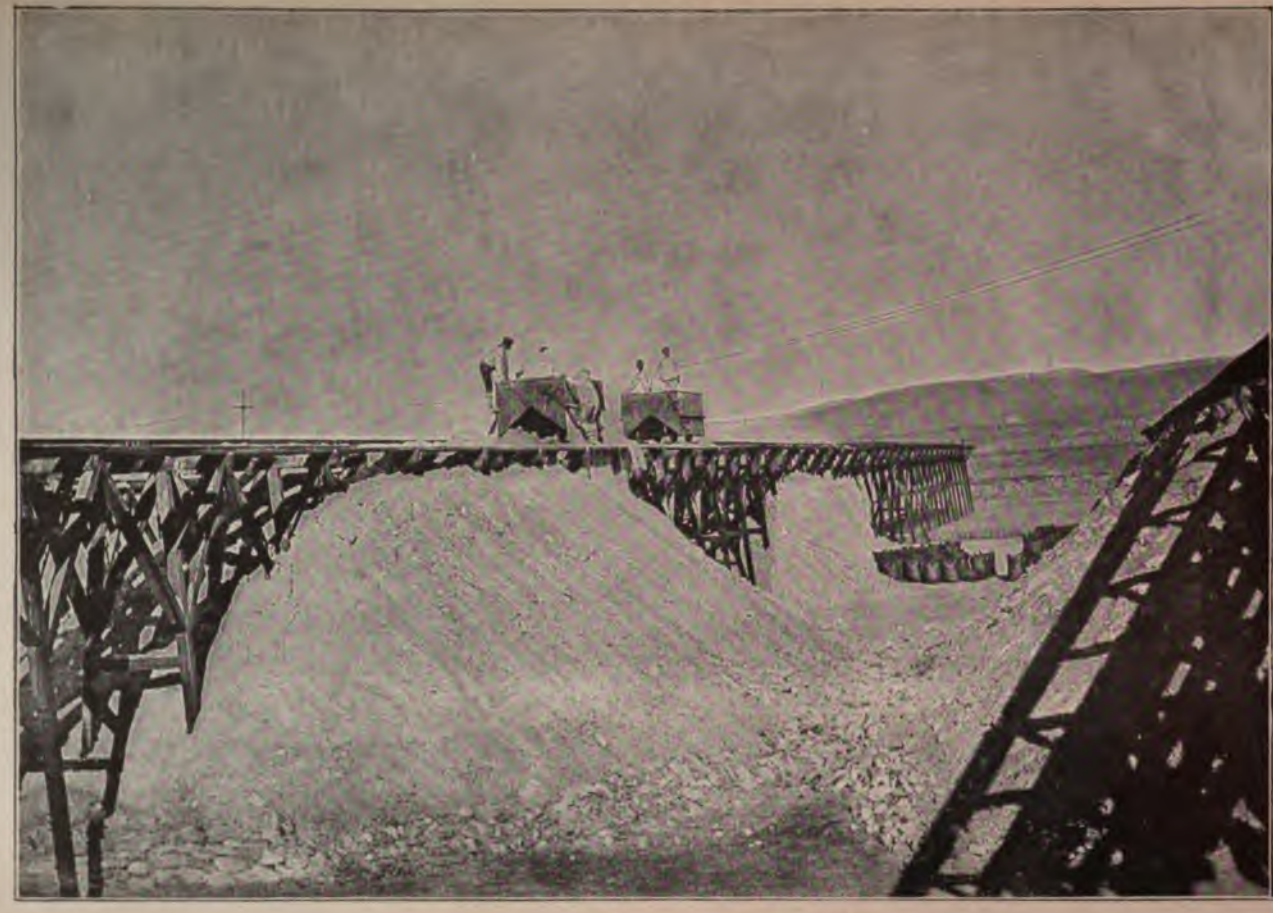
	Gramm im Liter: I.	II.
Natriumnitrat	342,221	393,20
Kaliumnitrat	205,208	173,16
Kaliumperchlorat . . .	12,103	9,43
Natriumjodat	3,099	3,16
Chlornatrium	103,019	95,33
Chlormagnesium . . .	37,816	42,41
Magnesiumsulfat . . .	36,565	38,36
Calciumsulfat	—	3,35
Eisenoxyd und Tonerde	—	7,60
	740,031	761,00

[1]) A. Plagemann, l. c. S. 26.
[2]) A. Plagemann, l. c. S. 26. Anm.
[3]) Semper und Michels, l. c. S. 52.

Einschaufeln des Salpeters in Förderwagen.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS



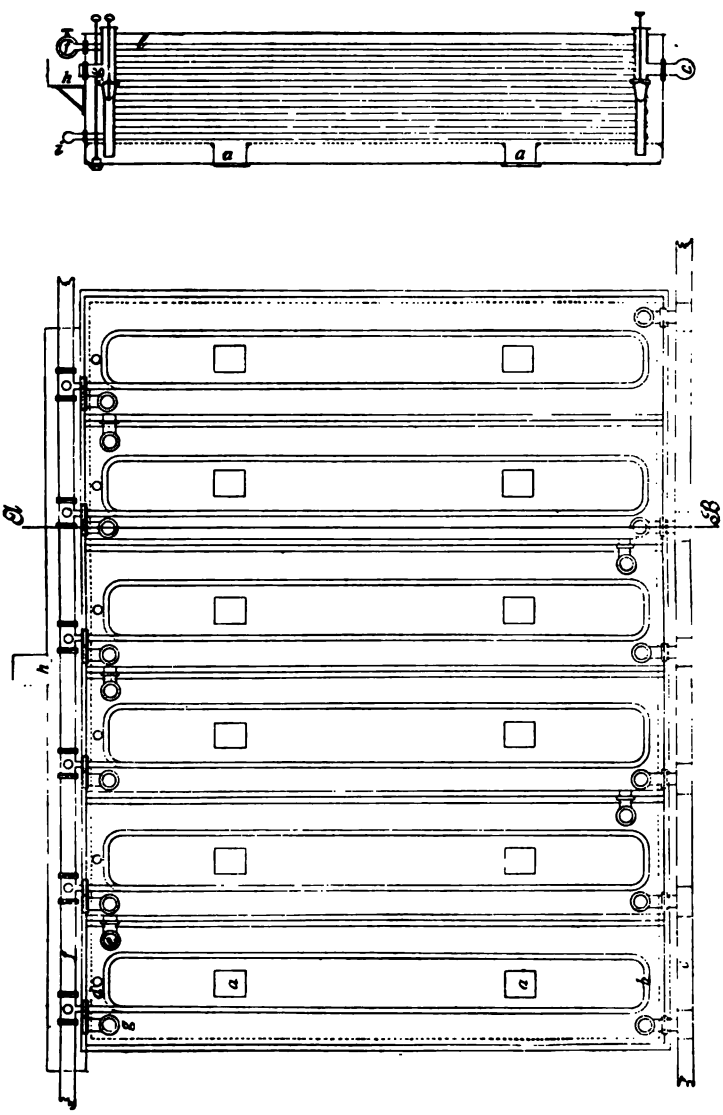
Abstürzen des Salpeters auf den Trockenplatz (Cancha).

Fig. 15.

Verladen des Salpeters auf Eisenbahnwagen.

Die Verarbeitung der letzten Mutterlaugen auf Jod nach der Methode von Thiercelin scheint 1867 auf der Salina La Noria in Tarapacá begonnen zu haben. Gegenwärtig erfolgt die Jodausfällung nach der von

Fig. 12.
Aufriß im Schnitt A—B.



Grundriß.

James Chalmers 1872 eingeführten Methode[1]): Die Mutterlauge wird in hölzernen oder eisernen Gefäßen mit saurem schwefligsaurem Natron

[1]) Plagemann, l. c. S. 30. Ausführlich beschrieben durch Semper und Michels, l. c. S. 52.

und darauf mit einer gewissen Menge frischer Mutterlauge versetzt, wodurch das Jod ausfällt. Das Natriumbisulfit wird meistens in den Oficinas selbst hergestellt. Das ausgefällte Jod wird abfiltriert, gewaschen und sublimiert. Es wird in Holzfäßchen, die mit Kuhhaut überzogen und mit Paraffin gedichtet sind, in den Handel gebracht.

Eine der am günstigsten gelegenen und besteingerichteten Salpeterfabriken, die Oficina Santa Ana in Tarapacá, ist in Fig. 16 abgebildet. Die Salpetererde wird oberhalb der Fabrik an der Berglehne gewonnen; die Hinabbeförderung ist billig. Auch während der Verarbeitung bis zum Verpacken und Verladen wandert der Salpeter fast beständig bergab.

Fig. 17 zeigt die Ansicht einer sehr großen Fabrik, der Oficina San José in Tarapacá, mit den Trockenplätzen im Vordergrunde; im Mittelgrunde sieht man die Krystallisiergefäße und im Hintergrunde die Lösestation.

Über die gesamten Salpeterverluste während der Fabrikation, wie sie gegenwärtig betrieben wird, macht W. Biernatzki, der erste Direktor der deutschen landwirtschaftlichen Salpetervereinigung, folgende Angaben in einer als Manuskript gedruckten Denkschrift, die wahrscheinlich aus dem Jahre 1902 stammt.

Man verarbeitet Caliche mit durchschnittlich 35 Proz. Natriumnitrat. Von je 100 Ztrn. abgesprengtem und aufgeladenem Caliche gehen verloren:

Verlustquelle:	Caliche		Natriumnitrat	
	Ztr.	Proz.	Ztr.	Proz.
Transport vom Felde bis zur Oficina.	7	7	2,45	7,0
Zerkleinern i. Steinbrecher u. Auskochen	2	2	0,70	2,0
In d. Rückständen (Ripios) (25—6 Proz.)	14,3	14,3	5,00	14,3
Trockenhalden und Endlaugen . . .	8,7	8,7	3,05	8,7
Verluste im ganzen	32	32	11,20	32,0

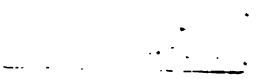
Von je 100 Ztrn. Caliche gewinnt man also nur das in 68 Ztrn. enthaltene Natriumnitrat, nämlich 35 minus 11,2 oder 23,8 Ztr. Natriumnitrat oder 24,5 Ztr. versandtfähigen Chilesalpeter. Die beiden letzten Verlustposten sind unter der Annahme berechnet, daß 100 Ztr. in die Oficina eingetretener Caliche ungefähr 75 Ztr. lufttrockene Rückstände (Ripios) hinterlassen. Während man früher bei Ausbeutung der reichen Salpetererde, um 1 t Salpeter herzustellen, 3 t Salpetererde zu verarbeiten hatte, muß man jetzt 4 t der ärmeren Salpetererde verarbeiten. Sicherlich lassen sich hier noch Verbesserungen erreichen.

Rohsalpeter. Nachdem die Rohlaugen während 3—4 Tagen ohne oder mit künstlicher Abkühlung den gelösten Salpeter in Form von körnigen Kristallen abgeschieden haben, wird die Mutterlauge abgezogen. Der Rohsalpeter wird durch Abtropfenlassen von der anhaftenden Mutterlauge getrennt und auf Darren an freier Luft getrocknet. Er bleibt aber immer etwas feucht, weil er Chlorcalcium und Chlormagnesium, und mitunter auch Calcium- und Magnesiumnitrat enthält. Sein Aussehen ist schmutzig, blaßgelblich oder rötlichgrau, durch seinen Gehalt an bituminöser Substanz und Eisenoxyd.

Der Natronsalpeter kristallisiert in würfelähnlichen Rhomboëdern, und wird daher auch mitunter kubischer Salpeter genannt.

Oficina Santa Ana in Tarapacá (Alto de San Antonio).

Oficina San José in Tarapacá, vom Vorratsplatz aus gesehen.



Verfasser hat als Chemiker der Herren James Muspratt & Sons in Widnes folgende Analysen von Rohsalpeter ausgeführt, der zur Fabrikation von Schwefelsäure verbraucht wurde:[1])

Nitre	26. Januar 1874	29. Januar 1874	25. Februar 1874	24. Juni 1875	10. Oktober 1875
Natriumnitrat .	96,82	94,67	98,07	96,56	95,320
Chlornatrium . .	1,43	2,16	1,28	1,11	2,305
Natriumsulfat .	0,19	0,05		0,19	0,036
Unlösl. in Wasser	—	0,10	0,06	0,26	0,100
Wassergehalt. .	2,46	3,02	1,36	0,53	2,110
	100,90	100,00	100,77	98,65	99,871

Der 1882 in Lille verwendete Chilesalpeter hatte folgende Zusammensetzung (Fabrikchemiker):

Natriumnitrat	97,01	95,38	97,55	97,015
Chlornatrium	0,61	0,80	0,60	0,960
Natriumsulfat	0,26	0,27	null	0,125
Unlösliches	0,37	0,39	0,19	Spur
Feuchtigkeit	1,76	3,16	1,66	1,900

Der Gehalt an Nitrat wurde in diesen Analysen meistens nach der Methode von Pelouze, aber auch nach derjenigen von Harcourt-Siewert oder durch Glühen mit Salmiak ermittelt, und ausschließlich als Natriumnitrat ausgedrückt. Der Chlorgehalt wurde als Chlornatrium, der Sulfatgehalt als Natriumsulfat berechnet.

Ausführlichere Analysen hat Sorel in Frémy's Encyclopédie 5, 1, S. 302 zusammengestellt:

Bestandteile	Wagner 1869	Hofstetter[2])	Lecanu[3])
Natriumnitrat .	94,03	94,29	96,70
Natriumnitrit. .	0,31	—	—
Kaliumnitrat . .	—	0,43	—
Calciumnitrat .	—	—	Spur
Magnesiumnitrat	—	0,85	—
Chlornatrium .	1,52	1,99	1,30
Chlorkalium . .	0,64	—	—
Chlormagnesium	0,93	—	—
Natriumsulfat .	0,92	—	—
Kaliumsulfat . .	—	0,24	Spur
Natriumjodat. .	0,29	—	—
Borsäure . . .	Spur	—	—
Unlösliches . .	—	0,21	—
Wassergehalt. .	1,36	1,99	2,00
	100,00	100,00	100,00

[1]) Schon in seinem Handbuch der Schwefelsäurefabrikation Stuttgart 1893, S. 357 mitgeteilt.
[2]) Hofstetter Ann. Chem. Pharm. 1843, 45, S. 340.
[3]) Lecanu 1850, 28, S. 102.

Ivison Macadam[1]) teilte 1888 zehn Analysen von peruanischem Salpeter mit, die also wahrscheinlich aus der Zeit vor 1884 stammen.

Bestandteile	Kleinste Zahlen	Größte Zahlen	Mittel
Natriumnitrat .	94,23	98,44	96,853
Chlornatrium .	0,14	4,54	1,013
Natriumsulfat .	—	0,45	0,080
Unlösliches . .	0,02	0,86	0,240
Wasser	0,78	2,64	1,743
Darin Stickstoff.	15,52	16,213	15,952

Nach Wurtz, Dictionnaire, enthielt der damalige „Salitre" durchschnittlich:

96,00	Proz.	Natriumnitrat (= 15,81 Proz. N.)
1,00	„	Chlornatrium
0,50	„	Lösliche Sulfate
0,25	„	Unlösliches
2,25	„	Wasser
100,00	Proz.	

G. Lunge[2]) teilt mehrere Analysen von A. König in Griesheim mit, um die Unterschiede zu zeigen, welche sich bei der Nitratbestimmung mittels seines Nitrometers und der Berechnung aus der Differenz (Refraktion) ergeben.

Chilesalpeter von 1886	Drei Muster von einer Sendung				Neue Sendung
	a	b	c	Mittel	
Natriumnitrat	88,72	89,00	89,26	88,993	88,10
Kaliumnitrat	7,94	7,65	7,41	7,667	8,28
Chlornatrium	0,50	0,50	0,49	0,497	0,71
Natriumsulfat	0,20	0,20	0,20	0,200	0,25
Unlösliches	0,12	0,15	0,15	0,140	0,14
Wasser	2,17	2,14	1,97	2,093	2,19
	99,65	99,64	99,48	99,590	99,67
Summe der beiden Nitrate .	96,66	96,65	96,67	96,660	96,38
Das Kaliumnitrat als Natriumnitrat ausgedrückt	6,68	6,45	6,25	6,460	6,96
Mit Nitrometer als Natriumnitrat gefunden	95,40	95,45	95,51	95,453	95,06
Natriumnitrat als Differenz zu 100 gefunden	97,01	97,01	97,19	97,070	96,71

Außerdem wurden in den Mustern nur noch 0,07 Proz. MgO (und CaO) gefunden.

[1]) J. Macadam, Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, S. 96.
[2]) G. Lunge, Chem. Ind. 1881, S. 346 u. 1886, S. 370.

Sehr ausführlich haben Alberti und Hempel in Magdeburg über denselben Gegenstand gearbeitet.[1])

Chilesalpeter von 1892	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Natriumnitrat . . .	88,34	90,92	90,55	90,15	90,66	88,72
Kaliumnitrat . . .	7,21	4,66	5,02	5,47	5,11	5,18
Chlornatrium . . .	1,26	1,18	1,17	1,29	1,02	1,32
Natriumsulfat . . .	0,25	0,39	0,34	0,32	0,34	0,36
Unlösliches	0,06	0,11	0,12	0,09	0,10	0,13
Wasser	2,33	2,15	2,23	2,35	2,40	3,18
	99,45	99,41	99,43	99,67	99,63	98,89
Summe der beiden Nitrate	95,55	95,58	95,57	95,62	95,77	93,90
Das Kaliumnitrat entspricht Natriumnitrat	6,07	3,92	4,22	4,60	4,30	4,36
Stickstoffgehalt nach Ulsch	15,55	15,62	15,61	15,61	15,64	15,43
Entsprechend Natriumnitrat . . .	94,41	94,84	94,77	94,75	94,96	93,68
Natriumnitrat als Differenz berechnet	96,10	96,17	96,14	95,95	96,14	95,01

In 18 anderen Analysen ohne Kaliumbestimmung haben Alberti und Hempel die Berechnung alles Nitrats als Natriumnitrat aus der Differenz mit den Ergebnissen der Methode von Ulsch verglichen:

Nr	Differenz-Methode						Stickstoff n. Ulsch Proz.	Minder-geh. a. N n. Ulsch Proz.
	H_2O	Unlösliches	NaCl	Na_2SO_4	$NaNO_3$ berechn.	N berechn.		
1.	2,30	0,14	0,73	0,25	96,58	15,91	15,74	0,17
2.	4,00	0,30	2,93	0,64	92,13	15,17	14,90	0,27
3.	2,38	0,16	1,73	0,33	95,40	15,71	15,52	0,19
4.	1,75	0,20	0,85	0,18	97,02	15,98	15,68	0,30
5.	1,80	0,31	0,99	0,39	96,51	15,90	15,61	0,29
6.	3,50	0,08	1,46	0,34	94,62	15,58	15,31	0,27
7.	2,10	0,06	1,58	0,30	95,96	15,81	15,58	0,23
8.	3,38	0,22	1,23	0,55	94,62	15,58	15,35	0,23
9.	2,50	0,06	1,84	0,40	95,20	15,68	15,44	0,24
10.	1,95	0,12	1,02	0,38	96,53	15,90	15,66	0,24
11.	2,55	0,00	1,01	0,17	96,27	15,86	15,64	0,22
12.	3,18	0,18	1,85	0,35	94,44	15,55	15,29	0,26
13.	2,95	0,16	10,47	0,43	85,99	14,16	13,92	0,24
14.	2,40	0,22	2,08	0,46	94,84	15,62	15,44	0,18
15.	2,65	0,25	1,49	0,43	95,18	15,68	15,43	0,25
16.	2,50	0,08	1,90	0,31	95,21	15,68	15,49	0,19
17.	2,85	0,08	0,83	0,56	95,68	15,76	15,61	0,15
18.	2,88	0,20	0,82	0,67	95,43	15,72	15,52	0,20

[1]) Alberti und Hempel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 101.

Der um das Jahr 1891 nach England verschiffte hochprozentige Chilesalpeter enthielt nach G. Lunge[1]) durchschnittlich folgende Mengen:

Natriumnitrat (mit Kaliumnitrat, Nitrit und Jodat)	96 Proz.
Chloride (als NaCl berechnet)	0,5 „
Sulfate (als Na_2SO_4 berechnet)	0,75 „
Feuchtigkeit	2,75 „

Der gewöhnliche Salpeter zu Düngzwecken enthält nur etwa 95 Proz. $NaNO_3$ und 1—2 Proz. NaCl.

Nach Dr. Lorenz und Dr. Ritter in Gleiwitz[2]) enthielt ein Muster von Chilesalpeter am 9. März 1903: 15,48 Proz. Stickstoff entsprechend 93,90 Proz. Natriumnitrat neben 3,03 Proz. Natriumperchlorat.

Die neuesten vollständigen Analysen des gewöhnlichen Chilesalpeters finden sich bei Semper und Michels (l. c. S. 47):

	I.	II.
Natriumnitrat	94,164 Proz.	94,245 Proz.
Kaliumnitrat	1,763 „	1,249 „
Kaliumperchlorat	0,282 „	0,239 „
Natriumjodat	0,010 „	0,017 „
Chlornatrium	0,933 „	1,180 „
Chlormagnesium	0,289 „	0,342 „
Magnesiumsulfat	0,219 „	0,303 „
Calciumsulfat	0,102 „	0,041 „
Unlösliches	0,138 „	0,174 „
Wassergehalt	2,100 „	2,210 „
	100,000 Proz.	100,000 Proz.

Nach A. Plagemann[3]) enthält der Chilesalpeter in der gewöhnlichen Sorte zu 95 Proz. und in der sogenannten „raffinierten" Sorte zu 96—97 Proz., die erhalten wurde, indem man die Rohlaugen etwas länger sich klären ließ, oder indem man die Rohkristalle auf den Abtropfbühnen mit Wasser wusch, gegenwärtig folgende Mengen:

	95 prozentiger	96—97 prozentiger
Nitrat ($NaNO_3$)	95,00 Proz.	96,00—97,00 Proz.
Chloride (NaCl)	1,5—2,00 „	0,05—0,80 „
Sulfate (Na_2SO_4)	0,00 „	0,20—0,60 „
Unlösliches	0,10 „	0,10 „
Wasser	2,30 „	2,00—2,50 „

In der Zusammensetzung hat also seit 1874 nur der Sulfatgehalt etwas zugenommen.

Eine kleine Menge Salpeter wird auch aus dem Kielwasser der Salpeterschiffe durch Abdampfen gewonnen. Nach Aumann (Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1305) enthält das Wasser im Kielraum der Salpeterschiffe hauptsächlich Chlornatrium, geringe Mengen Kalisalze und Natriumnitrat, so daß durch Eindampfen ein Salpeterabfall" mit einem Gehalt von

[1]) G. Lunge, Schwefelsäure-Industrie, 3. Aufl., Bd. 2, S. 78.

[2]) Mitgeteilt von Dr. Hans Lorenz, Direktor der Pulverfabrik Schlesische Sprengstoffwerke.

[3]) Plagemann, Chemische Industrie, 1903, S. 29.

18,2—24,3 Proz. Natriumnitrat gewonnen wird. Wenn dieses Salz auch noch einen geringen Düngwert besitzt, so kommen unter dem Namen „Salpeterabfall" doch auch unreine Salze im Handel vor, die kein Nitrat enthalten und daher für Düngzwecke wertlos sind.

Raffinierter Natronsalpeter. Für bestimmte Zwecke wird der Rohsalpeter durch einfaches Umkristallisieren gereinigt. Wittstein führt eine Analyse von Rohsalpeter mit 99,63 Proz. Natriumnitrat, einer Spur von Calciumnitrat und 0,37 Proz. Chlornatrium an. Eine solche Zusammensetzung könnte ein raffinierter Natronsalpeter haben, der aus stark verschmutzter Mutterlauge ausgefallen ist. Gewöhnlich enthält der gereinigte Natronsalpeter außer Natriumnitrat nur noch Wasser. In einer süddeutschen Fabrik wurde 1881 der Wassergehalt wie folgt gefunden:

Chilesalpeter, roh:	Natronsalpeter, raffiniert:
1,6 Proz. H_2O	2,6 Proz. H_2O
1,4 „ „	2,6 „ „

Gegenwärtig enthält der raffinierte Natronsalpeter nach einer Privatmitteilung vom 13. Juni 1907 folgende Bestandteile:

99,0—99,50	Proz.	Natriumnitrat
0,1— 0,20	„	Chlornatrium
— 0,10	„	Natriumsulfat
— 0,03	„	Unlösliches
Spuren von . .		Kaliumnitrat, Perchlorat und Erdalkalien
Rest		Feuchtigkeit

Ernst Eger, DRP. 165310 vom 19. Mai 1904, Kl 12 l, beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von perchloratfreiem Natronsalpeter. Er löst den Chilesalpeter mit einer sehr kleinen Menge Wasser, so daß Kaliumnitrat und Kaliumperchlorat nicht in Lösung gehen.[1]) Dies ist aber das Verfahren von Fölsch und Martin, nach welchem bereits im Jahre 1897 in der Oficina Santa Fé im Tocogebiet Chilesalpeter mit sehr geringem Gehalt an Perchlorat und letzteres selbst fabrikmäßig hergestellt wurde.[2])

J. Lewkowitsch (Journ. Soc. Chem. Ind. v. 30. November 1905, S. 1149—1156; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 965) gibt eine geschichtliche Übersicht über die Entwicklung der Verdampfapparate mit mehrfacher Wirkung von Howard, Degrand, Rillieux, Robert, Yaryan und Aspinal, und beschreibt seinen eigenen mit rotierender Trommel und automatischer Salzabscheidung, der auch zur Darstellung von Salpeter dienen soll (Chem. Zentralbl. 1906, Band I, S. 294).

Untersuchung des Natronsalpeters. Die älteren Methoden von Fr. Schulze und Tiemann, Wolf, Harcourt und Siewert, Bunsen, Chapman, Schlösing und Reichardt, Crum, Frankland und Armstrong, Marx, Trommsdorf u. a. führt A. Geyger in Hofmann's Bericht 1875 S. 211 an. Diese und einige neuere Methoden

[1]) Eger, Chem. Ind. 1905, S. 718; Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 931; Zeitschr. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1906, 49.

[2]) Man vergleiche Dr. Paul Bertram „Deutsche Nachrichten" in Valparaiso vom 16. Dezember 1897. Semper und Michels, Die Salpeterindustrie Chiles, Berlin 1904, S. 53. A. Plagemann, Der Chilesalpeter, Berlin 1905, S. 30.

werden ausführlich beschrieben in Kubel-Tiemann-Gärtner, Untersuchung des Wassers 1889 S. 169—212. Zahlreiche Beleganalysen lassen die Vorzüge und Mängel der einzelnen Methoden erkennen. Seitdem sind unter anderen noch folgende Methoden vorgeschlagen worden:

A. Stutzer, Zeitschr. f. angew. Chem. **1890**, S. 695; **1891**, S. 240; Chem. Ind. **1890**, S. 137.

Th. F. Schmidt, Chemiker-Zeitung **1890**, S. 1410; Zeitschr. f. angew. Chem. **1891**, S. 240; Chem. Ind. **1894**, 198. Reduziert das Nitrat in saurer Lösung.

K. Ulsch, Chem. Zentralbl. **1890**, II, S. 926; Chem. Ind. **1891**, S. 138 u. 367; Zeitschr. analyt. Chem. **1891**, 175; Zeitschr. angew. Chem. **1891**, S. 241 u. 663. Reduziert die Salpetersäure des Nitrats in saurer Lösung durch Eisenschwamm (ferrum reductum) zu Ammoniak. Man bestimmt dann entweder das Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge, indem man eine abgemessene Menge Normalsäure als Vorlage benutzt; oder man mißt das Volumen des während der Reduktion entwickelten Wasserstoffs (Chem. Ind. **1892**, S. 89, 91 u. 416). Diese Methode unterscheidet sich vorteilhaft von der älteren von Harcourt-Siewert, in welcher die Salpetersäure des Nitrats mit Hilfe von Eisendrehspänen und Zinkgranalien in alkalischer Lösung zu Ammoniak reduziert wurde.

Liechti und Ritter, über die Anwendbarkeit der Schlösing'schen Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs bei Gegenwart organischer Substanzen. Zeitschr. analyt. Chem. **42**, 205; Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 1232.

de Koninck, dosage des nitrates par le procédé Schulze-Schloesing. Bull. assoc. Belge 1903, **17**, 117.

Th. Pfeiffer, über die Bestimmung des Nitratstickstoffs neben organischem Stickstoff. Zeitschr. analyt. Chem. **42**, 612; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 114.

L. Débourdeaux, Abänderung des Verfahrens zur Bestimmung der Salpetersäure nach Pelouze-Fresenius. Bull. Soc. chim. Paris v. 5. Januar 1904; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1525. Ebendort beschreibt er auch ein neues Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Nitratstickstoffs.

L. Débourdeaux beschreibt ein neues Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs in Form von Ammoniak, welches von den Methoden von Kjeldahl und von Will-Warrentrapp etwas abweicht. Compt. rend. **138**, 905; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 26.

H. Volkholz gibt einen praktischen Rat zur Stickstoffbestimmung nach Jodlbauer. Chem.-Ztg. **1906**, **30**, 370; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 960.

P. Beck, Zur Analyse des Chilesalpeters. Empfiehlt die Methode von Ulsch. Salpeter, der zur Nitritfabrikation dienen soll, sollte nach halbstündigem Schmelzen für sich oder unter Zusatz von Natriumcarbonat oder anderen, die Zersetzung des Perchlorats fördernden Mitteln nicht mehr, als höchstens 1 Proz. NaCl enthalten. Zeitschr. analyt Chem. 1906, **45**, 671; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1109.

Gegenwärtig werden am häufigsten wohl folgende Methoden angewendet:

1. Die Restmethode. Man bestimmt die Feuchtigkeit durch Trocknen bei 100—110° C; das in Wasser Unlösliche, bei 100° C getrocknet oder auch eingeäschert; den Chlorgehalt, den man als NaCl ausdrückt, und den Sulfatgehalt, den man als Na_2SO_4 berechnet. Die Summe der Prozentzahlen für diese 4 Körper nennt man von alter Zeit her die „Refraktion". Man nimmt dann, ohne andere Bestandteile zu berücksichtigen, die Differenz 100 minus Refraktion als Prozentgehalt des Musters an Natriumnitrat an. Diese Methode bildet die Grundlage für den Salpeterhandel zwischen Südamerika und Europa. Deshalb nennt man in Deutschland diese Methode auch mitunter die Hamburger Methode. Da man den Chilesalpeter aber nur seines Gehalts an Salpetersäure wegen kauft, so ist klar, daß der Käufer durch die Hamburger Probe benachteiligt wird, sobald der Chile-

salpeter beträchtliche Mengen an Kaliumnitrat enthält, weil das Atomgewicht des Kaliums (39) sehr viel größer ist als das des Natriums (23). Der Gehalt des Chilesalpeters an Kaliumnitrat kann aber bis auf 8 Proz. steigen. Es ist daher anzustreben, die Preisbildung von dem Gehalt an Salpetersäure (HNO_3) oder an Salpetersäureanhydrid (N_2O_5) oder einfach an Stickstoff (N) abhängig zu machen.

2. Glühen mit Salmiak. Durch langsames Erwärmen und vorsichtiges, aber schließlich ziemlich starkes Glühen der Mischung werden die Nitrate und Sulfate unter Verflüchtigung von Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat in Chloride übergeführt, deren Menge man im Schmelzrückstande ermittelt. Unter Berücksichtigung der „Refraktion" kann man daraus den Gehalt an $NaNO_3$ berechnen. Dieses Verfahren erfordert ziemlich viel Übung und ist nicht sehr genau. Glüht man zu schwach, oder zu kurze Zeit, so bleibt die Umsetzung unvollständig; glüht man zu stark oder zu lange, so kann sich NaCl verflüchtigen. (Vgl. Lunge, Chem. Ind. **1886**, S. 369.)

3. Methode von Pelouze (Journ. f. prakt. Chemie 1847, **40**, S. 324). Man behandelt 1 g Salpeter mit einer überschüssigen Menge Eisenoxydulsalz am besten in schwefelsaurer Lösung, und titriert den Überschuß mit Permanganatlösung zurück. Die Reaktion verläuft nach der Formel:

$$2\,KNO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Fe(NO_3)_2 + H_2SO_4 \text{ (Endergebnis).}$$

Man kann auch das gebildete Eisenoxydsalz oder Eisenchlorid bestimmen. Literaturnachweise darüber sind in der Chem. Ind. **1891** S. 138 angegeben. Diese Methode hat mancherlei Mängel (Upmann, Schießpulver 1874, S. 18; Lunge, Sodaindustrie I, S. 49).

4. Nitrometer. 0,35—0,40 g in höchst konzentrierter Lösung werden mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber geschüttelt, wodurch die Salpetersäure zu Stickoxydgas reduziert wird, dessen Volumen man mißt. Diese Methode ist namentlich durch G. Lunge ausgebildet worden (dessen Salphuric Acid 1891, S. 78 und Taschenbuch 1892, S. 197).

5. Methode von Karl Ulsch, die schon oben angeführt wurde.

Eine kritische Besprechung der hier angeführten Methoden hat A. Morgen in der Chem. Ind. **1890**, 135; **1891**, S. 134—138 u. 155—156; **1892**, S. 88—91; **1893**, S. 83—87 und **1894**, 198 zusammengestellt. Ebendort sind auch die Methoden von Kjeldahl,[1]) Jodlbauer, Gunning, Schönherr und Saugeron, Roch, Foerster, De Koninck, Boyer u. a. mit Literaturnachweisen beschrieben. Einige vergleichende Analysen von Lunge und König zur Beurteilung der Nitrometermethode sind schon oben angeführt worden. Die Methode von Karl Ulsch, die gegenwärtig wohl als sicherste und beste gilt, ist außer den Originalarbeiten (Chem. Zentralbl. **1890**, II, S. 926; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1891, Bd. 30, S. 175) von A. Morgen (Chem. Ind. **1891**, S. 138; **1892**, 89) und von G. v. Knorre (Chem. Ind. **1891**, S. 367) besprochen worden. Die Ergebnisse der vergleichenden Untersuchungen von Alberti und Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. **1892**, S. 101) sind ebenfalls bereits angeführt worden. Über die Bestimmung des Gehalts an metallischen Eisen im ferrum reductum sind Literaturangaben in der Zeitschr. angew. Chem. **1907**, S. 72 u. 73 zusammengestellt.

Zur angenäherten Ermittlung des Nitratgehalts benutzt man in

[1]) Durch Woy abgeändert, Zeitschr. öffentl. Chem. 1898 (4) S. 755.

den chilenischen Salpeterfabriken nach Semper und Michels[1]) die Methode von Pelouze in stark abgekürzter Form: Eine abgewogene Menge des fein zerriebenen Calichemusters wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und etwas erwärmt. Dann träufelt man aus einer Bürette so lange Ferrosulfatlösung zu, bis ein einfallender Tropfen keine braune Färbung mehr erzeugt. Den Wirkungsgrad der Eisenvitriollösung bestimmt man durch chemisch reines Natriumnitrat. Ein geübter Chemiker soll während eines Tages in dieser Weise 50—70 Salpeterbestimmungen ausführen können.

Zu genaueren Bestimmungen wendet man entweder die Methode von Tiemann-Schloessing an, bei welcher das aus einer bestimmten Menge Caliche entwickelte Stickoxydgas in einem graduierten Rohr aufgefangen und gemessen wird, — oder man reduziert nach Ulsch den Salpeter in saurer Lösung zu Ammoniak, und destilliert dieses in eine Vorlage mit abgemessener Menge Normalsäure über.

Da die Käufer gegen die indirekten Methoden Einspruch erhoben haben und direkte Bestimmungen verlangen, so schlägt A. Fresenius (Zeitschr. angew. Chem. 1903, 564) folgende Methoden vor:

1. Die Methoden, welche auf der Reduktion des Nitratstickstoffs zu Ammoniak und dessen maßanalytischer Bestimmung beruhen: die Methode von Ulsch, welche ferrum reductum, und die Methode von Dewarda, welche eine Kupfer-Aluminium-Zinklegierung benutzt.

2. Die gasvolumetrischen Methoden: Die Methode von Lunge, welche auf Messung des mittels Quecksilbers und Schwefelsäure entwickelten Stickoxydgases im Nitrometer beruht, und die Methode von Schlösing-Grandeau.

3. Die Methoden, welche auf der Austreibung des Salpetersäureanhydrids beruhen: die Methode von Reich, welcher den bei 130° getrockneten Salpeter mit Quarzsand bis zum Schmelzen erhitzt, und die Methode von Persoz, welcher die Austreibung des Salpetersäureanhydrids durch Erhitzen mit Kaliumbichromat bewirkt.

Die internationale Analysen-Kommission empfahl folgende Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs:

1. Nitratstickstoff. Es sollen nur direkte Methoden zulässig sein, nämlich:
   a) Reduktionsmethoden nach G. Kühn, Ulsch, Dewarda und Kjeldahl-Jodlbaur.
   b) Gasvolumetrische Methoden nach Lunge und Schlösing-Grandeau.

2. Ammoniakstickstoff. Die Bestimmung soll durch Destillation mit Magnesia erfolgen.

3. Gesamtstickstoff soll bei Gegenwart von Nitraten und Ammoniaksalzen nach Kjeldahl-Jodlbaur ermittelt werden.

4. Organischer Stickstoff soll bei Abwesenheit von Nitraten und Ammoniaksalzen nach Kjeldahl, oder durch Verbrennung mit Natronkalk bestimmt werden. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 656—657.

Perchlorat im Salpeter. Wenn bei der Untersuchung des Salpeters auch die Ermittelung des Gehalts an Salpetersäure am wichtigsten ist, und diese nach der Methode von Ulsch mit aller wünschenswerten Genauigkeit erreicht werden kann, so erfordert die vollständige Analyse des Sal-

[1]) Semper und Michels, l. c. S. 34.

peters doch noch einige spezielle Methoden, um die Verunreinigungen durch sonst nur selten vorkommende Verbindungen zu bestimmen.

H. Beckurts (Arch. Pharm. 1886, Bd. 224, S. 333; Fischer's Jahresber. 1886, S. 305) fand in allen Mustern des im Handel vorkommenden Chilesalpeters kleine Mengen Chlorat oder Perchlorat, was sich durch das Auftreten von freiem Jod während des Auslaugens der Salpetererde erklärt.

Die Auffindung im Kaliumnitrat werden wir später anführen.

Im Frühling des Jahres 1896[1]) bemerkte man in Belgien auf den mit Chilesalpeter gedüngten Feldern, daß die Wurzeln der eben hervorsprießenden Saaten verdorrten. Ähnliche Beobachtungen machte man auch in Deutschland.[2]) Umfangreiche Untersuchungen ergaben, daß der Chilesalpeter, wenn er in dieser Weise schädlich wirkte, 1—2 Proz. Kaliumperchlorat enthielt.

Diese Beobachtungen wurden, wie H. Polakowsky (Chem. Ind. 1898, S. 53) anführt, von den Fabrikanten anderer künstlicher Düngemittel aufgebauscht und ausgenutzt, um die Landwirte gegen den Chilesalpeter einzunehmen.

Da die Salpeterindustrie von Chile hierdurch auf das äußerste bedroht war, so bemühte man sich, Herkunft und Verbleib des Perchlorats zu ermitteln. Nach A. Herrmann ergab sich, daß der Caliche von Toco reich an Perchlorat ist, und daß dagegen viele Stellen von Tarapacá, Antofagasta und Taltal völlig frei von diesem schädlichen Körper sind. Die unmittelbare Folge dieser Erkenntnis war, daß man sich in allen Oficinas, namentlich in Toco, mit Erfolg bemühte, den Rohsalpeter von diesem der Landwirtschaft schädlichen Körper zu befreien. Ja man ging sogar dazu über, das Kaliumperchlorat als einen neuen Ausfuhrartikel rein zu gewinnen.

Polakowky führt an, daß die in Valparaiso untersuchten Salpetersorten nur etwa 0,257 Proz. Perchlorat enthielten, während man in Teilen derselben Ladungen in Europa 5,38 Proz. Perchlorat gefunden hat. Das Direktorium der Salpeterfabriken in Chile empfahl damals, zur Untersuchung des Salpeters auf Perchlorat die Methode von Dr. Bern. Dyer in London zu benutzen.

Das Kaliumperchlorat findet sich stets in den alten Mutterlaugen (Aguas viejas), und gelangt nur dann in den Salpeter, wenn die Mutterlange lauge Zeit über dem ausgeschiedenen Salpeter stehen bleibt und zum Teil verdunstet. Dies war in der zweiten Hälfte des Jahres 1895 und im Anfang 1896 vorgekommen, weil die Arbeit eingestellt oder eingeschränkt wurde, als das Verkaufssyndikat die Produktion aller Oficinas auf 31 Proz. ihrer vollen Leistungsfähigkeit herabsetzte. Die Kristallisierpfannen (Bateas) blieben zu lange stehen. Um die Verunreinigung des

[1]) Nach Alberto Herrmann, La Produccion en Chile ... Santiago de Chile 1903, S. 72.

[2]) F. Krüger und G. Berger (Zentralblatt f. Bakteriologie, 2. Abt. 1898, S. 674) beobachteten wiederholt die schädliche Wirkung von Salpeter, welcher 1,4—1,6 Proz. Perchlorat enthielt, auf den Pflanzenwuchs. Mehrfach trat gleichzeitig eine durch den Pilz Rhynchosporium graminicola bewirkte Blattkrankheit hinzu (Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1059).

Wagner und Märcker haben 0,8 Proz. $KClO_4$ als zulässigen Höchstgehalt ermittelt. Nach Semper und Michels, l. c. S. 53, glaubt man sogar beobachtet zu haben, daß ein geringer Gehalt an Perchlorat im Salpeter befördernd auf das Pflanzenwachstum einwirkt.

Ausführliche Mitteilungen über die schädliche Wirkung des Perchlorats auf Roggen in der Chemiker-Zeitung 20, S. 1002—1004 und 21, S. 10 (Korrespondenz).

Salpeters durch Perchlorat zu vermeiden, sah man sich gezwungen, die Mutterlauge rechtzeitig zu entfernen. Aus ihr konnte man durch weiteres Eindampfen und Umkristallisieren das Kaliumperchlorat rein darstellen.

Dr. Paul Bertram, Chemiker der Oficina Santa Fé im Toco-Gebiet, schrieb in den „Deutschen Nachrichten" in Valparaiso vom 16. Dezember 1897, daß es ihm gelungen wäre, das Perchlorat aus dem Salpeter bis auf unschädliche Spuren zu entfernen, und dieses Pflanzengift in reiner Form darzustellen.[1]) Am 6. Dezember 1897 wurde die erste Sendung von 15 Quintales (à 46 kg) Kaliumperchlorat nach Europa verschifft.

A. Herrmann führt folgende Exportzahlen an:

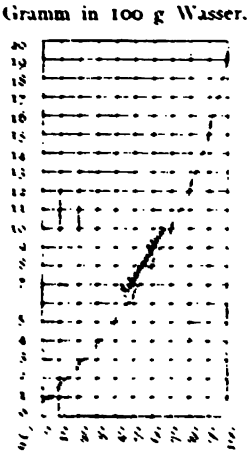
1898:	14208	kg	im	Werte	von	1421	Pesos	zu	18 d	(= 2132 M.)
1899:	30254	„	„	„	„	4538	„	„	18 d	(= 6807 „)
1900:	88180	„	„	„	„	13221	„	„	18 d	(= 19832 „)
1901:	106	„	„	„	„	12	„	„	18 d	(= 18 „)
Σ =	132748	kg	im	Werte	von	19192	Pesos	zu	18 d	(= 28789 M.)

oder die 100 kg zu 14,46 Pesos zu 18 d oder 21,69 Mark.

Nach A. Plagemann (l. c. S. 30) enthält der Caliche von Toco bis zu 4 Proz. Perchlorat. Es kann nach dem Verfahren von Fölsch und Martin bis auf unschädliche Spuren aus dem Salpeter entfernt werden. Beim Kochen des Caliche[2]) geht das Perchlorat zum großen Teil in die Laugen über, und fällt beim Abkühlen mit dem Salpeter aus. Deshalb wird im Tocobezirk die Salpeterlauge noch warm von den Kühlkästen abgezogen. Die bis dahin ausgefallene erste Salpetermenge ist fast völlig frei von Perchlorat. Beim vollständigen Erkalten der Lauge in anderen Behältern scheidet sich dann ein stark perchlorathaltiger Salpeter aus. Dieser wird mit kaltem Wasser behandelt, wobei nur Salpeter in Lösung geht, während das Kaliumperchlorat zurückbleibt. Letzteres kann durch Umkristallisieren gereinigt werden, und ist dann ein weißes Salz von 92 bis 96 Proz. $KClO_4$.

Fig. 18.

Gramm in 100 g Wasser.



H. Fölsch & Co. in Hamburg haben dieses Verfahren in ihrem DRP. 125206 vom 1. Juni 1900 ausführlich beschrieben (Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1167; Chem. Ind. 1902, 18.

Das nebenstehende Diagramm, Fig. 18 aus Semper und Michels (l. c. S. 42) zeigt die Löslichkeit des Kaliumperchlorats in 100 Teilen Wasser.

Die Fabrikation von Perchlorat wurde jedoch in Chile bald wieder eingestellt, da dieser Körper nur in der Feuerwerkerei Verwendung findet, und in Europa auf elektrochemischem Wege billig hergestellt wird.[3])

Während der Chilesalpeter in den Jahren 1898 bis 1901 nur etwa 0,25 Proz. Kaliumperchlorat enthielt, stieg nach Einstellung der Perchloratfabrikation der Gehalt des nach Europa gelangenden Chilesalpeters an

[1]) Vgl. auch H. Polakowsky, Chem. Ind. 1898, 53.

[2]) Nach Semper und Michels, l. c. S. 53.

[3]) Vgl. F. Winteler, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, S. 635; 9, S. 807; Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 834. P. Lederlin, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1249. W. Oechsli, ebendort 1903, S. 113*.

Natriumperchlorat gelegentlich bis auf mehr als 3 Proz. (Lorenz und Ritter). Andere Analysen von Bensemann, die weiter unten folgen, zeigen wieder beträchtlich kleinere Perchloratgehalte.

Die kleinen Mengen Kaliumperchlorat, die jetzt noch im Chilesalpeter enthalten sind, gehen leider auch in den daraus fabrizierten Konversionssalpeter (Kaliumnitrat) über und werden von den Schießpulverfabrikanten nicht gern gesehen. Infolgedessen ist eine umfangreiche Literatur über die analytische Bestimmung des Perchlorats entstanden.

B. Sjollema[1]) gab ein Verfahren zur Auffindung von Perchlorat im Chilesalpeter an: Er zerstörte etwa vorhandenes Chlorat durch Kochen mit Salpetersäure und trieb alles Chlor der Chloride und Chlorate durch Kochen mit Salpetersäure und Alkohol aus. Der Rückstand wurde zur Trocknis eingedampft und mit chlorfreier Soda geschmolzen. Dadurch wurde etwa vorhandenes Perchlorat zu Chlorid reduziert. Aus dem Chlorgehalt der in Wasser gelösten Schmelze konnte man die Menge des ursprünglich vorhandenen Perchlorats ermitteln.

F. Winteler[2]) brachte eine Mitteilung über die quantitative Bestimmung von Perchlorat im Salpeter.

Kreider und Breckenridge[3]) trennen Kaliumperchlorat von Natriumperchlorat dadurch, daß jenes in 97 proz. Alkohol unlöslich, dieses löslich ist. Sie reduzieren das Natriumperchlorat durch Chlorwasserstoffgas.

R. Selckmann[4]) bespricht ausführlich die bis dahin bekannten Methoden der Perchloratbestimmung. Er fand in den untersuchten Mustern 0,1—0,37 Proz. $KClO_4$.

C. Ahrens und P. Hett[5]) bestimmen das Perchlorat im Chilesalpeter, indem sie zunächst den Chlorgehalt in 4 g des Musters (aus größerer Menge durch Verdünnung entnommen) ermitteln und als NaCl berechnen. Außerdem werden 20 g der zerkleinerten und gesiebten Musters in einer flachen Platinschale mit 2—3 ccm kaltgesättigter Sodalösung durchtränkt, mit etwa 1 g chlorfreiem Mangansuperoxyd vermischt, vorsichtig getrocknet und geschmolzen. Dann wird der Inhalt der Schale mit aufgelegtem Deckel bis auf sichtbare Rotglut erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser zu 250 ccm gelöst. 50 ccm daraus (= 4 g Salpeter) werden abfiltriert, mit Salpetersäure angesäuert, mit Permanganatlösung oxydiert und nach Volhard titriert. Der dadurch gefundene Chlorüberschuß über die als Chlorid ermittelte Menge wird als $KClO_4$ berechnet.

F. Freytag[6]) beschreibt ein ähnliches Verfahren, bei welchem er eine Korrektur inbetreff des etwa vorhandenen Jodats anbringt. Von dem gefundenen Chlorüberschuß zieht er die dem vorhandnen Jod äquivalente Menge Chlor ab.

Das Verfahren von M. van Breukeleveen[7]) wurde durch H. Fresenius und H. Bayerlein[8]) in folgender Weise abgeändert: 10—20 g des Durchschnittsmusters werden

[1]) B. Sjollema, Chem.-Zeitg. **21**, S. 44 (Korresp.); Jahresber. Fortschr. der Chemie 1896, S. 495.

[2]) F. Winteler, Chem.-Ztg. **21**, S. 75.

[3]) Zeitschr. anorg. Ch. **13**, 161; Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 62.

[4]) R. Selckmann, Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 101; Chem. Ind. **1898**, 53.

[5]) Ahrens und Hett, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **1898**, S. 445; Zeitschr. f. angew. Chem. **1898**, S. 1020; **1900**, S. 419.

[6]) Freytag, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **1898**, S. 321; Zeitschr. f. angew. Chem. **1898**, S. 1021.

[7]) Breukeleveen, Chem. Zentralblatt 1898, S. 960.

[8]) Fresenius und Bayerlein, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1898, S. 501; Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1059.

in wenig Wasser gelöst und heiß filtriert. Von dem klaren Filtrat bringt man 4—6 Tropfen auf einen Objektträger, setzt ein paar Kriställchen Rubidiumchlorid hinzu, welche sich rasch lösen, und färbt die Flüssigkeit durch Zumischung von Kaliumpermanganat deutlich weinrot. Hierauf wird die Flüssigkeit auf dem Objektträger über einer kleinen Flamme zum Verdunsten gebracht, bis sich am Rande Kristallkrusten bilden. Unter dem Mikroskop kann man dann das Fortschreiten der Kristallisation im inneren Teil des Präparats beobachten. Bei Anwesenheit von Perchlorat sieht man neben den schön ausgebildeten farblosen Salpeterkristallen tief rotviolett gefärbte Kristalle von Rubidiumperchlorat in Form von schief abgestumpften Stäbchen, die oft winkelig oder sternförmig gruppiert sind. Sie haben Ähnlichkeit mit Kaliumpermanganat, über dessen Verbleib nichts gesagt ist, das aber nach der Beschreibung in kristallisierter Form erscheinen muß.

N. Blattner und J. Brasseur[1]) glühen 5 g des bei 150° C getrockneten Salpeters mit 7—8 g reinem Kalkhydrat, lösen in Wasser und titrieren den Chlorgehalt. Der hierbei gefundene Überschuß über die ursprüngliche chloridische Chlormenge wird als $KClO_4$ berechnet. Sie fanden auf diese Weise 0,15—1,00 Proz. Perchlorat. Zur Ermittelung des Chlorats behandeln Blattner und Brasseur die Salpeterlösung mit schwefliger Säure, welche das $KClO_3$ zu Chlorid reduziert, das $KClO_4$ aber unverändert läßt. Sie haben aber in den untersuchten Mustern kein $KClO_3$ gefunden.

Dr. Grimm in Hamburg[2]) hat die bisher erwähnten Methoden und andere geprüft und gefunden, daß die Reduktion des Perchlorats zu Chlorid bei Gegenwart von MnO_2 bei niedriger Temperatur stattfindet. Chloride gehen dabei noch nicht durch Verdampfung verloren. Etwa vorhandenes Chlormagnesium setzt sich mit dem Natriumnitrat zu Chlornatrium um nach der Formel:

$$2\,NaNO_3 + MgCl_2 = MgO + 2\,NaCl + 2\,NO_2 + O.$$

A. Dupré[3]) möchte wieder zum einfachen Erhitzen auf 545° C zurückkehren, ohne MnO_2 zuzusetzen.

M. H. Lemaitre (Mon. scientif. (4) 18, 253 v. April 1904; Chem. News 90, 41; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 26) bestimmt das Natriumperchlorat im Handelssalpeter mittels Sulfit nach der Formel:

$$NaClO_4 + 4\,Na_2SO_3 = 4\,Na_2SO_4 + NaCl.$$

Pellet und Fribourg, uber Perchlorat enthaltenden Natronsalpeter. Centralbl. Agikult.-Chem. 1904. 33, 708.

W. S. Hendrixson (Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1269) bestimmt das Chlorat neben Perchlorat durch Reduktion mit Eisen in schwefelsaurer Lösung. Das Perchlorat wird dabei nicht angegriffen.

D. Tschernobajeff (Chem.-Ztg. 1905, 29, 442; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 08) bespricht die beiden letzterwähnten Methoden.

R. Bensemann[4]) beschäftigt sich sehr eingehend nicht nur mit der Perchloratbestimmung, sondern mit der Salpeteranalyse überhaupt; aber seine Untersuchungen sind noch nicht zum Abschluß gediehen. Er will das Perchlorat durch Schmelzen mit Oxalsäure zu Chlorid reduzieren. Er fand in einem Muster von Chilesalpeter:

[1]) Blattner und Brasseur, Chemiker-Zeitung, Band 22, S. 589 und 1900, Band 24, S. 705 und 793; Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1185.
[2]) Grimm, Chem. Ind. 1901, S. 470.
[3]) Dupré, Journ. Soc. Chem. Ind. 21, S. 825; Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 1095.
[4]) Bensemann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 816, 939, 1225 u. 1972.

$NaNO_3$	86,69	Proz.
$K NO_3$	10,04	„
$K ClO_4$	0,63	„
Na Cl	0,50	„
Na_2SO_4	0,17	„
H_2O, KJO_3 und Unlösliches	1,97	„
	100,00	„

Die Berechnung des N_2O_5-Gehalts ergab 60,43 Proz: die direkte Bestimmung 60,69 Proz.

In einer Mischung zahlreicher Muster fand er 0,004 Proz. CaO und 0,095 Proz. MgO.

In einem Muster von Chilesalpeter fand er unter Benutzung der Hamburger (Gilbert'schen) Methode, ohne besondere Kaliumbestimmung:

$NaNO_3$	96,72	Proz. [1]
$KClO_4$	0,17	„
NaCl	0,62	„
Na_2SO_4	0,17	„
H_2O	2,28	„
Unlösliches	0,04	„
CaO	0,028	„
MgO	0,134	„
	100,162	„

Bensemann fand aber, daß seine Methode nicht genau ist, wenn der Salpeter viel Kaliumnitrat enthält, weil dieses mit der Oxalsäure sich nicht glatt zu Kaliumcarbonat umsetzt. Er schlägt deshalb eine neue Methode vor,[2]) nach welcher er das Nitrat, Chlorat und Perchlorat mit Hilfe von Salzsäure in Chlorid überführt.

Eigenschaften des Natriumnitrats. Das reine $NaNO_3$ hat das Molekulargewicht 85 und enthält 36,47 Proz. Na_2O und 63,53 Proz. N_2O_5 oder 27,06 Proz. Natrium, 16,47 Proz. Stickstoff und 56,47 Proz. Sauerstoff.

Es kristallisiert in großen farblosen durchsichtigen Rhomboëdern, welche mit Würfeln verwechselt worden sind. Aus diesem Irrtum stammte die ältere Bezeichnung als „kubischer" Salpeter. Die Angaben über das spezifische Gewicht wechseln von 2,09—2,39; nach Billinghurst 2,20. Es wird gewöhnlich zu 2,226 angenommen. Nach L. Darapsky hat der rohe Chilesalpeter das spezifische Gewicht 2,1996; 1 cbm davon wiegt 47 span. Ztr. oder 2162 kg.

Das $NaNO_3$ schmilzt nach Carnelley[3]) bei 316—319° C. In der Rotglut zersetzt es sich in Nitrit ($NaNO_2$) und Sauerstoff.

Es hat einen kühlenden, schwach salzig-bitteren Geschmack und löst sich in den meisten Flüssigkeiten, namentlich in Wasser unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung leicht auf. Einige Angaben über die zum Auflösen des $NaNO_3$ bei verschiedenen Temperaturen erforderlichen Wassermengen von Marx, Kopp, Maumené, Poggiale und Griffiths sind bereits bei der Verarbeitung der Salpetererde angeführt worden. Über die spezifischen Gewichte verdünnter Lösungen bei 20° C teilt S. Th. Gerlach[4]) folgende Tabelle mit, die auch Lunge (Sulphuric Acid 1891, S. 74) anführt:

---

[1]) Die direkte Bestimmung ergab 61,02—61,09 Proz. N_2O_5 entsprechend 96,04—96,15 Proz. $NaNO_3$.

[2]) Bensemann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 472.

[3]) Carnelley, Journ. of the Chem. Soc. 1878, Band 2, S. 277.

[4]) Gerlach, Chem. Zentralbl. 1889, S. 506.

Spezifische Gewichte von Natriumnitratlösungen bei 20° C nach Gerlach.

Teile $NaNO_3$ in 100 Teilen Wasser	Spezif. Gew.	Teile $NaNO_3$ in 100 Teilen Wasser	Spezif. Gew.	Teile $NaNO_3$ in 100 Teilen Wasser	Spezif. Gew.
1	1,0065	18	1,1260	35	1,2679
2	1,0131	19	1,1338	36	1,2770
3	1,0197	20	1,1418	37	1,2863
4	1,0264	21	1,1498	38	1,2958
5	1,0332	22	1,1578	39	1,3055
6	1,0399	23	1,1659	40	1,3155
7	1,0468	24	1,1740	41	1,3255
8	1,0537	25	1,1822	42	1,3355
9	1,0606	26	1,1904	43	1,3456
10	1,0676	27	1,1987	44	1,3557
11	1,0746	28	1,2070	45	1,3659
12	1,0817	29	1,2154	46	1,3761
13	1,0889	30	1,2239	47	1,3864
14	1,0962	31	1,2325	48	1,3968
15	1,1035	32	1,2412	49	1,4074
16	1,1109	33	1,2500	50	1,4180
17	1,1184	34	1,2589		

Eine neuere Tabelle verdanken wir Paul Fuchs, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 912, der die Dichtigkeiten der Natriumnitratlösungen bei 15° C, bezogen auf Wasser von 4° C angibt:

Prozentgehalte und Dichtigkeiten von Natriumnitratlösungen bei 15,4° C nach Fuchs.

Prozentgehalt	Dichte	Prozentgehalt	Dichte	Prozentgehalt	Dichte
0	0,0002				
1	1,0056	18	1,1248	35	1,2662
2	1,0121	19	1,1324	36	1,2757
3	1,0185	20	1,1401	37	1,2852
4	1,0250	21	1,1482	38	1,2947
5	1,0315	22	1,1562	39	1,3043
6	1,0384	23	1,1643	40	1,3138
7	1,0452	24	1,1724	41	1,3239
8	1,0521	25	1,1805	42	1,3339
9	1,0590	26	1,1888	43	1,3440
10	1,0659	27	1,1972	44	1,3541
11	1,0731	28	1,2055	45	1,3642
12	1,0802	29	1,2138	46	1,3746
13	1,0874	30	1,2222	47	1,3850
14	1,0946	31	1,2310	48	1,3954
15	1,1018	32	1,2398	49	1,4059
16	1,1094	33	1,2486	50	1,4163
17	1,1171	34	1,2574		

Die Dichtigkeitsänderung der Natriumnitratlösungen für $\pm 1^{\circ}$ C beträgt

bei 9 Proz. = 0,00062
„ 37 „ = 0,00084

Der mittlere kubische Ansdehnungskoneffizient α der Natriumnitratlösungen ist

bei 9 Proz. = 0,0005692
„ 37 „ = 0,0006281

Hat man den Gehalt einer Natriumnitratlösung und ihre Dichte mittels eines bei 15° C geeichten Areometers bei einer anderen Temperatur als der normalen von 15° C ermittelt, so muß man Korrektionen anbringen, um den der Normaltemperatur von 15° C entsprechenden Gehalt an $NaNO_3$ zu finden. Hat man bei einer höheren Temperatur beobachtet, so muß man den Gehalt an $NaNO_3$ für jeden Grad Celsius um einen gewissen Betrag vermehren, um den Gehalt zu bekommen, welcher der Temperatur von 15° C entspricht; hat man bei einer niedrigeren Temperatur beobachtet, so muß man von dem Gehalt an $NaNO_3$ für jeden Grad Celsius einen gewissen Betrag abziehen, um den Gehalt zu bekommen, welcher der Temperatur von 15° C entspricht. Diese Beträge bei Lösungen von 5—40 Proz. $NaNO_3$ gibt Fuchs wie folgt an:

Bei Differenzen in Graden Celsius						
1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°
0,088	0,176	0,264	0,352	0,440	0,528	0,616

Hat man z. B. bei 20° C gefunden, daß eine Natriumnitratlösung 35 Proz. $NaNO_3$ enthält, so würde dieselbe Lösung bei 15° C 35,00 + 0,440 = 35,440 Proz. $NaNO_3$ enthalten. Hätte man denselben Gehalt bei 10° C gefunden, so würde diese Lösung bei 15° C 35,00 — 0,440 = 34,560 Proz. $NaNO_3$ enthalten.

Verwendung des Natronsalpeters. Die bei weitem größte Menge des Chilesalpeters wird gegenwärtig für Düngzwecke verwendet, namentlich zum Anbau der Zuckerrübe. Man schätzt diesen Anteil auf vier Fünftel der Menge, die nach Europa kommt. Da der Salpeter für Düngzwecke aber auch durch Ammonsulfat ersetzt werden kann (Chem. Ind. 1894, S. 55), so ist diese Anwendung des Salpeters nicht die wichtigste. Die für die Gestaltung unser heutigen Kultur wichtigste Verwendung ist diejenige zur Fabrikation von Schwefelsäure und Salpetersäure.

Nach Alberto Herrmann war die geschichtliche Entwicklung folgende:

Die erste Anwendung des Salpeters, als man zwischen Natronsalpeter und Kalisalpeter noch nicht zu unterscheiden verstand, war diejenige zur Herstellung von Schießpulver. Darauf folgte die Anwendung zur Fabrikation von Schwefelsäure und Salpetersäure und anderen chemischen Produkten. Der Verbrauch von Salpeter zu diesen Zwecken nahm einen enormen Aufschwung, als Peru anfing, Natronsalpeter zu billigen Preisen in großen Mengen nach Europa zu verschiffen.

Während der ersten drei Jahrzehnte 1830—1860 verbrauchte man den Perusalpeter fast ausschließlich zur Fabrikation von Natron-Schießpulver, Schwefelsäure und Salpetersäure. Da das Natron-Schießpulver aber beim Aufbewahren Wasser anzieht, und dadurch unbrauchbar wird so suchte

man zur Fabrikation von Schießpulver ausschließlich Kalisalpeter zu verwenden. Die Quellen für Kalisalpeter waren damals aber noch beschränkt, und konnten den sehr großen Bedarf an Schießpulver während des Sezessionskrieges 1861—1865 nicht decken. Deshalb begann man in Tarapacá, den dortigen Natronsalpeter mit Hilfe von Tangasche (Kelp oder Varec) in Kalisalpeter umzusetzen.

Das Jahrzehnt 1860—1870 sah die vielfachen Arbeiten, um das Verfahren zur Fabrikation von Konversionssalpeter zu technischer Vollkommenheit auszugestalten. Die Tangasche wurde wegen ihres schwankenden Gehalts bald verlassen, und durch Chlorkalium aus Meerwasser und namentlich aus Staßfurt ersetzt, nachdem Carl Noellner gelehrt hatte, wie die Umsetzung vorzunehmen ist. Zur Ausübung dieses Verfahrens entstanden die großen, noch jetzt bestehenden Salpeterfabriken in Deutschland, England und Schottland.

In demselben Jahzehnt begann auch die Industrie der organischen Farben sich zur Großindustrie zu entwickeln.[1])

Gleichzeitig begann die Fabrikation der modernen brisanten Sprengstoffe, die beträchtliche Mengen Salpetersäure verbraucht. Schon während des Sezessionskriege flog das Fort Sumter durch Nitroglyzerin (Dualin) in die Luft, aber erst seit 1867 erforderte die Großindustrie für die Fabrikation von Schießbaumwolle und Dynamit rasch zunehmende Mengen Salpetersäure.

Während des Jahrzehntes 1870—1880 begann die Verwendung des Salpeters zu Düngzwecken, weil die Ausbeute an Guano von der Insel de las Chinchas und anderen Orten anfing, spärlicher zu werden. Der ausgezeichnete Erfolg der Salpeterdüngung, namentlilch für den Anbau von Zuckerrüben, verursachte rasch eine enorme Steigerung im Verbrauch von Chilesalpeter zu diesem Zwecke.

Durch die Klugheit und Geschicklichkeit der chilenischen Regierung, welche 1881 in den faktischen Besitz von Tarapacá gelangte, nahm der Verbrauch von Salpeter zu Düngzwecken in Europa und Amerika ganz außerordentlich rasch zu. Während 4 Jahren zahlte die chilenische Regierung jährlich 400000 Mk. für Propaganda. Seitdem ist der Salpeterverbrauch in beständiger Zunahme begriffen.

In Chile selbst wird Natronsalpeter immer noch zur Herstellung von Sprengpulver für den Minenbetrieb verbraucht. Nach G. Langbein mischt man dazu 100 Gew.-T. Natronsalpeter mit 9 Gew.-T. Schwefelblumen und 28 Gew.-T. Weidenkohle (mit 3 Proz. Asche). Semper und Michels (l. c. S. 61) geben folgende Mischung an: 100 Teile Salpeter, 10—18 Teile Schwefel und 30—40 Teile Kohle. Zum Aufsprengen des Caliche wendet man nach A. Plagemann (l. c. S. 32) eine Mischung aus 100 Teilen Salpeter mit 13 Teilen Schwefel und 32 Teilen Kohle an. Ein 3 m tiefes Sprengloch mit 250 g von solchem Pulver geladen, lockert durch die Explosion den umgebenden Boden in den meisten Fällen bis auf 3 oder 4 m im Umkreise. Nach H. Precht (Salz-Industrie von Staßfurt, 5. Aufl. 1891, S. 10) wird zum Absprengen der Kalisalze ein langsam wirkendes Sprengpulver benutzt, welches vorwiegend Natronsalpeter enthält.

Im übrigen wird Natronsalpeter noch zu folgenden Zwecken verwendet: Zur Fabrikation von Chlor (z. B. in den Verfahrungsweisen von Dunlop, Gatty und P. W. Hofmann); zur Darstellung des Natriumsalzes, des Bleioxychlorürs (als Bleiweißersatz) und der Mennige; zum

[1]) vergleiche z. B. Dammer, Chem. Techn. Band IV, 1898, S. 596.

Reinigen des Ätznatrons während der Schmelze; zur Bereitung der chemischen Glühkohle (aus Holzkohlenpulver, Salpeter und einem Bindemittel), welche zum Heizen der Wagen dient; in der Stahlfabrikation zur Entkohlung des Gußeisens, und in der Metallurgie des Kupfers, Nickels und Chroms (Literatur darüber in Hofmann's Bericht 1875, S. 207); zum Einpökeln des Fleisches, um dessen rote Farbe zu erhalten.

Einen besonders starken Aufschwung nahm der Verbrauch von Salpeter zur Fabrikation von Salpetersäure seit 1888 infolge der Einführung des rauchschwachen Schießpulvers.[1])

Eine nicht zu empfehlende Verwendung besteht in der Umwandlung zu Ammoniak. G. Fouler hat dieses Verfahren ausgebildet: DRP. 57254 von 1890 nebst Zusatz DRP. 75610 vom 7. Juli 1893 (Kl. 75) auf einen Apparat zur Herstellung von NH_3 aus $NaNO_3$; durch DRP. 76724 vom 1. März 1894 vervollständigt (Chem. Ind. 1894, 533).

Dieses technologisch irrationelle Verfahren ist schon früher von Müller und Geisenberger, Franz. Pat. 130162 vom 16. April 1879, vorgeschlagen worden (Chem. Ind. 1880, 139).

Auch von H. Baudoin und Escarpit, Franz. Pal. 205584 v. 1890; Chem.-Ztg. 1891, 184; Ber. chem. Ges. 1892, 3, 90. C. Kellner, 1893, und J. Brock, 1895, mögen nur genannt werden. Für die Gewinnung oder Darstellung von Ammoniak gibt es viele andere und billigere Quellen als gerade Salpeter.

Wirtschaftliches über Chilesalpeter. Die Gewinnungskosten des Salpeters sind abhängig von der Beschaffenheit der Verkehrsmittel und den Kosten für Brennmaterial. Nach Langbein (Wagner's Jahresber. 1871, 300; 1872, 290) berechneten sich die Gesamtkosten für 1 Zentner (50 kg) Chilesalpeter bis zur Landung in einem europäischen Hafen im Jahre 1871 durchschnittlich wie folgt:

Gewinnungskosten	3,25	Mk.
Transport zum Hafen	2,40	„
Verschiffungskosten	0,25	„
Fracht nach Europa	2,75	„
Ausladung daselbst	0,25	„
Gesamtkosten	8,90	Mk.

Der Transport aus den Salpeterbezirken bis zum Hauptausfuhrhafen Iquique geschah 1875, trotzdem eine Eisenbahn vorhanden war, doch noch vielfach mittels Maultieren (Hofmann's Ber. S. 201).

Nach H. Polakowsky (Der Chilesalpeter, 1893, S. 38) betrugen die Herstellungskosten von 1 Quintal (46 kg) Salpeter inkl. Verladung in die Salpeterbahn am Ort 1—1,50 Pesos Papier.

Durch Dekret vom 12. Juli 1873, welches am 1. September 1873 in Kraft trat, hat die peruanische Regierung den Verkauf des Salpeters selbst in die Hand genommen und die Menge des jährlich auszuführenden Salpeters auf $4^1/_2$ Mill. Zentner (225000 t) fixiert. Die Monopolverwaltung zahlte während der Zeit, welche erforderlich war, um alle privaten Salpeterfabriken für den Staat anzukaufen, für jeden Zentner (50 kg) Salpeter von 95 Proz. $NaNO_3$ einen Einheitspreis von 9,70 Mk. (Heinzerling, Chem. Technol. 1888, 417). Sie kam aber dieserhalb sehr bald mit den großen

[1]) Man vgl. O. Guttmann, Die Industrie der Explosivstoffe, Braunschweig 1895.

Salpetergesellschaften in Streit, der zum Kriege mit Chile 1879–1884 führte.

Chile befolgte eine andere Salpeterpolitik. Nachdem die chilenische Regierung gleich im Anfang des Krieges 1880 die Salpeterbezirke von Tarapacá (Peru) und von Atakama (Bolivia) besetzt hatte, stellte sie das Privateigentum an den Salpeterfabriken wieder her, und belegte den Salpeter und auch das Jod mit Ausfuhrzöllen.

Nach A. Herrmann erhob die chilenische Regierung für je 100 kg Salpeter bei der Ausfuhr folgende Zölle (derechos): Nach dem ersten Gesetz vom 11. September 1879 0,40 Pesos zu 38 Peniques,[1]) entsprechend 1,28 Mk. Nach dem zweiten Gesetz vom 1. Oktober 1880 1,60 Pesos zu 38 Peniques, entsprechend 5,12 Mk. Gleichzeitig wurde der noch heute geltende kleinere Peso zu 18 Peniques (oder 1,53 Mk.) eingeführt, so daß der Zoll 3,38 Pesos zu 18 Peniques (= 5,17 Mk.) betrug. Dieser Exportzoll für Salpeter war ungefähr ebenso hoch, wie die Selbstkosten der Salpeterproduktion (Chem. Ind. 1906, S. 252).

Nach demselben Gesetz von 1880 wurden von jedem Kilogramm Jod (Yodo) an Ausfuhrszoll erhoben: 0,60 Pesos zu 38 Peniques (= 1,92 Mk.), oder nach heutiger Währung 1,27 Pesos zu 18 Peniques (= 1,94 Mk.)

Diese Zölle waren durchaus nicht übermäßig, aber doch hoch genug, um die Fabrikanten anzuspornen, ihre Fabrikationsmethoden zu verbessern.

Die chilenische Regierung und alle Chilenen blicken mit Befriedigung auf die Entwicklung der Salpeterindustrie seit 1880, und auch die englischen und deutschen Salpetergesellschaften sind mit der chilenischen Salpeterpolitik zufrieden. Das Aufblühen der Salpeterindustrie kann auf folgende drei Umstände zurückgeführt werden:

1. Auf den enorm gesteigerten Verbrauch von Salpeter in der intensiven Landwirtschaft, zu welchem die 4 Jahre lang fortgesetzte Propaganda der chilenischen Regierung sehr wesentlich beigetragen hat.

2. Auf die sehr beträchtlichen Verbesserungen in der Verarbeitung der Salpetererde (Caliche), die mit der chilenischen Herrschaft in den Salpeterbezirken einsetzte.

3. Auf den Ansporn, den die chilenischen Salpeter- und Jodzölle auf alle privaten Produzenten ausübten, ihre Fabrikationsmethoden billiger zu gestalten.

Die chilenische Regierung gab im Jahre 1898 ein statistisches Werk heraus, in welchem die Werte der bis zum Jahre 1897 ausgeführten Salpetermengen in Pesos zu 38 Peniques angegeben sind. Die Statistiken der Jahre 1898—1902 enthalten die Werte in Pesos zu 18 Peniques. Daraus berechnet sich die Menge des seit 1878 bis Ende 1902 ausgeführten Salpeters auf 20559234 t,[2]) im Werte von 1765828831 Pesos zu 18 Peniques (= 2648743246 Mk.), oder von 662185728 Pesos zu 48 Peniques (= 2648742912 Mk.).

Der Durchschnittswert von 100 kg Salpeter ergab sich daraus zu 8,59 Pesos zu 18 Peniques, oder 3,22 Pesos zu 48 Peniques (= 12,89 bis

---

[1]) Mit „Peniques" sind englische Pennies oder Pence gemeint, von denen 12 auf 1 Shilling gehen. 1 Peso, $, zu 38 Peniques entsprach daher ungefähr 3,20 Mk. Seit 1880 rechnet man nach Kreditpesos zu 18 Peniques (= 1,53 Mk.). Man benutzt aber auch noch schwere Pesos (Pesos fuertes) zu 48 Peniques, entsprechend 4 Mk. oder 5 Franken, oder ganz einfach englische Währung.

[2]) In der amtlichen Statistik und auch bei A. Herrmann sind die Mengen in Quintales metricos (Q. M.) zu 100 kg angegeben. Hier sind die Zahlen auf Tonnen (t) zu 1000 kg abgekürzt.

12,88 Mk.). Dies war der Wert von 100 kg Salpeter an Bord eines Schiffes im Verschiffungshafen, umschloß also die technischen Gewinnungskosten, den Transport zur Küste, die Verladung aufs Schiff und den Ausfuhrzoll.

Der Ausfuhrzoll wurde in der schwankenden chilenischen Papier- oder Silberwährung, zum großen Teil in Wechseln, und nur zum kleinen Teil in Gold bezahlt, so daß die wirklichen Einkünfte des chilenischen Staats aus den Ausfuhrzöllen nicht genau zu ermitteln sind. Während mehrerer Jahre aber wurde die Gewichtsmenge des ausgeführten Salpeters aus den dafür erhobenen Zöllen berechnet. Dadurch wird die Unsicherheit der chilenischen Ausfuhrstatistik begreiflich. Eine Kontrolle durch die Summe der in Europa und Nordamerika eingeführten Mengen ist auch nicht möglich, da der Salpeter der billigeren Fracht wegen meistens in Segelschiffen ausgeführt wird, und viele davon auf See verloren gehen.

A. Herrmann hat es unternommen, die Staatseinkünfte Chiles durch die Ausfuhrzölle auf Salpeter und Jod während der Jahre 1880 bis Ende 1902 in Papierpesos zu 18 Peniques (= 1,53 Mk.) auszudrücken. Folgende Tabelle zeigt diese Zahlen für die vier wichtigsten Ausfuhrhäfen:

Ausfuhr-Häfen	Zolleinnahmen für Salpeter und Jod 1880—1902 inkl.		
	Für Salpeter	Für Jod	Im ganzen
Tarapacá	570 886 793	6 124 197	577 010 990
Tocopilla	42 361 935	638 179	43 000 114
Antofagasta	25 584 227	430 261	26 014 488
Taltal	45 259 799	302 727	45 562 526
Im ganzen	684 092 754	7 495 364	691 588 118

in Pesos zu 18 Peniques (= 1,53 Mk.) oder entsprechend 259 345 546 Pesos zu 48 Peniques (= 4 Mk. oder 5 Frcs.). Chile hat demnach an Ausfuhrzöllen für Salpeter und Jod während der Jahre 1880 bis Ende 1902 im ganzen 1 037 382 180 Mk. eingenommen.

Nach Angaben des Kaiserlich deutschen Generalkonsulats in Valparaiso [1]) betrugen die Einkünfte des chilenischen Staats aus dem Salpeterausfuhrzoll während der letzten Jahre in Pesos zu 18 d (= 1,53 Mk.):

1898	. . 44 427 967	Pesos
1899	. . 47 245 170	„
1900	. . 50 171 003	„
1901	. . 44 126 259	„
1902	. . 45 240 707	„
1903	. . 48 783 065	„

Von 5 zu 5 Jahren hat der chilenische Staat aus dem Salpeterzoll folgende Summen eingenommen, aus denen sich die jährlichen Durchschnittseinnahmen ergeben:

[1]) Chem. Ind. 1906, S. 252.

Pesos (= 1,53 Mk.)	Einnahmen	Durchschnittlich im Jahre
1880—1884 . . .	75 067 265	15 013 453
1885—1889 . . .	112 165 975	22 433 195
1890—1894 . . .	162 702 045	32 540 409
1895—1899 . . .	210 933 460	42 186 692
1900—1903 (4 Jahre)	187 163 984	46 790 996

Die Einnahmen aus dem Jodzoll beliefen sich im Jahre 1903 auf 490 562 Pesos.

Die Ausbeutung der chilenischen Salpeterlager geschah um 1880 durch 19 englische und deutsche Gesellschaften. Seitdem hat sich die Zahl der Salpeterfirmen bedeutend vermehrt.

Im Jahre 1887 hat die chilenische Regierung 75 Salpeterwerke mit 60000 Acres Salpeterboden für 1,5 Mill. Pfund Sterling angekauft, und dazu eine besondere $4^1/_2$ prozentige Anleihe aufgenommen (A. Herrmann, l. c. S. 73). Die Regierungsfabriken konnten aber mit den privaten Werken nicht konkurrieren. Daher zog die chilenische Regierung es anfänglich vor, sehr ausgedehnte salpeterhaltige Gebiete vor Ausbeutung zu schützen, um sie für spätere Zeit aufzusparen (Chem. Ind. **1892**, S. 399; **1895**, S. 145). Seit 1893 aber sucht die chilenische Regierung ihre Salpeterfelder zu verkaufen (Polakowsky, Chem. Ind. **1894**, S. 86). In den Jahren 1901 und 1902 hat auch eine deutsche landwirtschaftliche Vereinigung durch Vermittelung der Firma H. Fölsch & Martin in Hamburg und Iquique eigene Salpeterfelder gekauft; nämlich die Döllschen Felder Esmeralda, Central und Florencia im Gebiet von Aguas Blancas, und die Salina Atacama im Hinterlande von Antofagasta. In den letzten Jahren (bis 1903) hat der chilenische Staat durchschnittlich in jedem Jahre für etwa 5—6 Mill. Pesos salpeterhaltige Grundstücke an Private verkauft (Chem. Ind. **1906**, S. 252).

Nach dem Bericht des Kaiserlich deutschen Generalkonsulats in Valparaiso [1]) gab es Ende des Salpeterjahres 1904—05 im ganzen 62 Firmen, die sich zu einem Produktions- und Verkaufskartell unter der Bezeichnung „Combinacion Salitrera" zusammengeschlossen hatten. Dieses Kartell teilte jeder Firma eine bestimmte Quote der Gesamtproduktion zu und setzte den Verkaufspreis fest. Der Hauptzweck der Combinacion Salitrera ist selbstverständlich, die Preise für Salpeter und Jod möglichst hoch zu halten. Diesem Bestreben stehen aber zwei Umstände entgegen, durch welche die Preise in mäßigen Grenzen gehalten werden:

1. Da der Salpeter hauptsächlich zu Düngzwecken verbraucht wird, so kann er, sobald sein Preis zu hoch steigt, durch Ammoniumsulfat oder neuerdings durch Kalkstickstoff ersetzt werden. Außerdem erwächst dem natürlichen Salpeter jetzt ein Konkurrent durch den elektrochemisch aus Luftstickstoff gewonnenen künstlichen Salpeter. Es ist einleuchtend, daß diese letztere Industrie durch nichts so sehr gefördert wird, als durch hohe Salpeterpreise.

2. Die chilenische Regierung will sich nicht der Gefahr aussetzen, daß die in ihrem Besitz befindlichen, noch unberührten Salpeterfelder durch Erstarkung der künstlichen Salpeterfabrikation entwertet werden. Sie

[1]) Berichte über Handel und Industrie, Band 9, Heft 5. **Herausgegeben vom Reichsamt des Innern in Berlin.** Auch Chem. Ind. 1906, S. **227 u. 252. Bericht des Kaiserl.** Konsulats in Taltal: Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 2041.

sucht daher ihre Salpeterfelder möglichst rasch zu verkaufen, da sie jetzt noch gute Preise erzielen kann. Dadurch aber entsteht die Gefahr der Überproduktion, welche die Salpeterpreise drückt.

Durch die Verkäufe fiskalischer Salpeterfelder in den Jahren 1903—1905 sind 38 neue Salpeterfirmen entstanden, mit denen die Combinacion Salitrera zu rechnen hat. Außerdem planen die älteren Firmen die Anlage neuer Fabriken, um auch geringhaltige Salpetererde auszubeuten. Die Gefahr der Überproduktion und sinkender Salpeterpreise ist also vorhanden.

Die Abschätzungen der Zeit, wie lange Chile noch imstande sein wird, die Nachfrage nach Salpeter auf dem Weltmarkte zu decken, leiden an zwei Unsicherheiten:

1. Man weiß nicht genau, wie sich die Nachfrage in Zukunft gestalten wird, weil die Fabrikation von Ammonsulfat, Kalkstickstoff und synthetischem Salpeter in rascher Ausdehnung begriffen ist. Der Absatz von natürlichem Natronsalpeter wird wesentlich von dem Preise abhängen, zu welchem er angeboten wird.

2. Wenn auch der Vorrat in den bekannten Salpeterfeldern mit grober Annäherung geschätzt werden kann, so bleibt doch die Möglichkeit offen, daß in dem chilenisch peruanischen Salpetergebiet neue Salpeterlager aufgefunden werden. Die peruanische Regierung hat solche Entdeckungen 1906 bekannt gemacht. Der Finanzminister von Chile suchte durch Erlaß vom 6. November 1906 die Gerüchte über das bevorstehende Ende der Salpeterindustrie durch Mitteilung neuer Funde in Antofagasta und Tocopilla zu entkräften.

Der Vorrat an natürlichem Salpeter in Chile und Peru wird daher wahrscheinlich länger reichen, als die beängstigenden Berechnungen von 40 oder 60 Jahren andeuten. Außerdem harren die übrigen Fundstellen von natürlichem Natronsalpeter, z. B. in Afrika, noch der industriellen Ausbeutung. Manche abflußlose Gebiete, z. B. in Deutsch-Südwestafrika, sind noch gar nicht auf Salpetergehalt untersucht worden.

Die chilenische Regierung und das chilenische Volk verfolgen die Entwicklung des Salpetermarktes mit höchstem Interesse. Denn die Salpeterindustrie bildet heute [1]) mit über 76 Proz. den Hauptteil der chilenischen Exportproduktion, verbraucht etwa für 30 Mill. Pesos Produkte der einheimischen Produktion, liefert dem chilenischen Haushalte mit ca. 48 Mill. Pesos ungefähr die Hälfte seiner Einkünfte direkt, und durch eine Summe von etwa 10 Mill. Pesos Einfuhrzölle, welche auf den Warenverbrauch der Salpeterindustrie fallen, ein weiteres Zehntel der Staatseinkünfte indirekt. Es bedarf keiner weiteren Worte, um die Bedeutung der Salpeterindustrie für den chilenischen Staat darzustellen.

Wenn auch die Gewinnungskosten des Salpeters an verschiedenen Orten verschieden sind, und von der Güte des Rohmaterials, der Lage, Verwaltung und Einrichtung der Fabrik und der Amortisationsquote des Anlagekapitals abhängen, so gibt es doch Fabriken, welche im Jahre 1904 [2]) 44 d (= 3,50 Mk.) pro Sack (wahrscheinlich zu 100 kg) Reingewinn hatten. Der Verkaufspreis im chilenischen Hafen inklusive Ausfuhrzoll war dabei 7—7½ Shilling (oder Mark) und 9—10 Shilling in Europa. Der Verkaufspreis in Europa umschließt auch den Einfuhrzoll, wo ein solcher erhoben wird.

[1]) Chem. Ind. 1906, S. 252. Infolge des Erdbebens von Valparaiso befürchtete man eine höhere Besteuerung des Salpeters (Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1946).

[2]) Chem. Ind. 1906, S. 255.

Einen Begriff von dem Gewinn der Salpeterindustrie kann man sich machen, wenn man bedenkt, daß neugegründete Fabriken vielfach ihr einige Millionen Pesos betragendes Anlagekapital in einem Jahre abschrieben, bzw. ihren Gläubigern zurückzahlen konnten, um sich in den folgenden Jahren um so ausschließlicher auf hohe Rente oder Dividende verlegen zu können. Soweit hat sich die Politik der Combinacion Salitrera als äußerst erfolgreich erwiesen.

Die gegenwärtigen Gestehungskosten des Salpeters in Chile sind für die verschiedenen Bezirke und Fabriken durch Semper und Michels (l. c. S. 65 u. 75) ausführlich nachgewiesen worden. Sie beziehen sich auf den spanischen Zentner von 46 kg. Die Selbstkosten in den Fabriken schwanken von 13,5 d (1,20 Mk.) im Jahre 1892 bis zu 41,4 d (3,50 Mk.) in den am teuersten arbeitenden Fabriken. Dazu kommen noch die Kosten für Verpackung in Säcke, für Transport in den Verschiffungshafen und Verzollung. Durchschnittlich stellen sich die Selbstkosten längsseit Seeschiff auf 57 d oder 4 Shilling 9 d (= 4,80 Mk.) für den Ztr. von 46 kg. Doch kommen Schwankungen von 4 Sh $2\frac{1}{2}$ d bis zu 6 Sh $\frac{1}{2}$ d vor.

Zu ganz ähnlichen Zahlen kommt auch A. Plagemann (l. c. S. 29), der die Selbstkosten bis langsseits Seeschiff auf 51—64 d berechnet.[1])

Zur Verpackung des Salpeters dienen indische Jutesäcke, die früher so groß waren, daß sie etwa 3 Zentner (130—140 kg) Salpeter aufnahmen. Da sich außer den chilenischen Sackträgern niemand fand, der so schwere Säcke tragen konnte, so dürfen die Säcke seit 1903 nicht mehr als 100 kg Salpeter enthalten (Semper und Michels, l. c. S. 62; Plagemann, l. c. S. 20). Die Tara beträgt hierbei 0,7 Proz. Nach dem Entleeren am Bestimmungsort werden die Säcke mit heißem Wasser ausgelaugt, weil der Salpeter, namentlich wenn er Chlormagnesium und Chlorcalcium enthält, fest an der Innenseite der Säcke haftet und das Jutegewebe durchdringt. Solche Säcke können sich auch von selbst entzünden. Die Waschlauge wird eingedampft und zur Kristallisation gebracht. Aus einem Sack gewinnt man auf diese Weise etwa $\frac{3}{4}$ kg Salpeter.

Wegen der Feuergefährlichkeit muß der Salpeterspeicher von allen übrigen Gebäuden völlig getrennt und ganz aus Stein und Eisen gebaut sein.

Für die Preisgestaltung in Europa kommen noch etwaige Einfuhrzölle hinzu. Der Salpeter ist also ein überaus ergiebiger Artikel, der viele Bedürfnisse sättigt. Er gehört neben Kohle, Eisen, Kochsalz, Soda und Schwefelsäure zu den wichtigsten Gütern unseres Wirtschaftslebens.

Statistik des Natronsalpeters. In der Statistik des Natronsalpeters sind folgende Angaben zu unterscheiden: Gewinnung von Natronsalpeter in Chile, Ausfuhr aus Chile; Einfuhr in die Bestimmungshäfen; Einfuhr und Ausfuhr der einzelnen Länder; Veränderungen in den Vorräten, die sich in den Stapelplätzen London, Hamburg und Antwerpen und in den einzelnen Ländern befinden, Verbrauch in den einzelnen Ländern.

Aus den Unterschieden dieser Angaben kann man entnehmen: den Verbrauch in Chile selbst, die Verluste auf See; die Veränderungen in den Vorräten und den Verbrauch in einzelnen Ländern.

Diese Mengen lassen sich aber kaum Jahr für Jahr berechnen, weil an verschiedenen Orten verschiedene Rechnungsjahre in Gebrauch sind, die

[1]) Der englische Penny (von dem 12 auf 1 Shilling gehen) wird mit „d" bezeichnet, als Abkürzung von Denarius (Pfennig).

bald am 1. Januar, bald am 1. April, bald am 1. Juli beginnen. Deshalb werden mitunter 10- oder 5-jährige Durchschnitte berechnet.

Da die Menge des gewonnenen Salpeters hauptsächlich durch die Ausfuhr ermittelt wird, so müssen wir diese voranstellen. Die ersten Mengen Natronsalpeter kamen im Anfang des 19. Jahrhunderts aus den damals peruanischen Häfen von Iquique und Pisagua nach Europa. Es sind aber keine Aufzeichnungen darüber erhalten geblieben. Die statistischen Angaben beginnen erst 1825. Nach der amtlichen chilenischen Statistik, aus der viele Autoren geschöpft haben, und den Berichten der Generalkonsulate in Valparaiso [1]) betrug die Ausfuhr von Natronsalpeter aus Südamerika:

Ausfuhr von Natronsalpeter aus Südamerika: [2])

Jahr	Menge t	Wert in 1000 Pesos	Jahr	Menge t	Wert in 1000 Pesos	Jahr	Menge t	Wert in 1000 Pesos
1825	935		1871	180 295		1890	1 065 277	
1830	935		1872	210 100		1891	787 328	
1835	7 020		1873	313 188		1892	803 988	
1840	11 368		1874	258 010		1893	969 512	
1845	18 814		1875	330 786		1894	1 095 273	
1850	25 592		1876	336 582		1895	1 234 861	
1853	43 312		1877	229 018		1896	828 000	
1858	60 012		1878	741	40,2	1897	1 078 314	
1860	68 512		1879	59 344	4747,5	1898	1 293 047	
1861	67 935		1880	226 090	15 425,6	1899	1 397 796	
1862	81 304		1881	358 106	22 891,8	1900	1 400 099	
1863	77 048		1882	489 347	28 698,4	1901	1 273 800	
1864	104 529		1883	584 798	32 043,6	1902	1 400 408	
1865	122 123		1884	559 646	25 163,0	1903	1 481 300	
1866	109 381		1885	429 663	20 654,1	1904	1 481 000	
1867	127 516		1886	452 788	19 230,0	1905	1 630 640	
1868	95 325		1887	712 768	28 691,0	1906	1 727 965	
1869	125 352		1888	784 250	33 866,2	1907		
1870	147 170		1889	947 897	37 441,9	1908		

Die Zahlen dieser Tabelle sind teils der chilenischen Statistik, teils den Berichten der Konsulate Deutschlands, Englands, Amerikas und Österreichs entnommen, die in den Jahrgängen der Chem. Ind. auszugsweise mitgeteilt werden. Die Zahlen weichen daher mitunter etwas voneinander ab, vielleicht auch durch verschiedenartige Umrechnung des fiskalischen Salpeterjahres auf das Kalenderjahr. Die Zahlen für 1904—1905 stammen

[1]) Z. B. Heinzerling, Chem. Technol. 1888, S. 417; Chem. Ind. 1891, 38; 1893, 188; 1894, 415; 1896, 517; 1904, 501; 1905, 279; 1906, 227 u. 253; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 88; Rothwell, The Mineral Industry in jedem Jahrgange, u. a.

[2]) Anfänglich sind wohl englische Tonnen zu 1016 kg gemeint; seit 1880 aber metrische Tonnen zu 1000 kg. Der Wert der Pesos war anfänglich größer, sank aber mit dem Silberpreise auf den Wert von 38 englischen Pence (= 3,20 Mk.). Seit 1879 hat der Peso den Wert von 18 d (= 1,53 Mk.), ist aber noch Kursschwankungen bis zum Wert von nur 13 d (= 1,10 Mk.) ausgesetzt. Daher wird auch noch der schwere Peso zu 5 Frcs. oder 4 Mk. benutzt. Große Zahlungsverträge werden einfach in englischen Pfunden Sterling abgeschlossen.

von der Salpeterfirma Henry Bath in London [1]). Die Zahl für 1906 ist nach Angaben des Kaiserl. Generalkonsulats in Valparaiso aus der Chem. Ind. 1907, S. 286 entnommen.

Die Ausfuhrzahlen bis zum Beginn des großen Salpeterkrieges 1879 bis 1884 bedeuten hauptsächlich die Ausfuhr aus der peruanischen Provinz Tarapacá mit den Haupthäfen Iquique und Pisagua, und aus der Bolivianischen Provinz Atakama mit den Haupthäfen Tocopilla und Antofagasta. Das alte Chile war mit seinem Hafen von Taltal nur in sehr kleinem Maße an der Ausfuhr beteiligt.

Der Delegado Fiscal de Salitreras hat im Jahre 1900 eine Berechnung der von Peru und Bolivia ausgeführten Salpetermengen veröffentlicht, durch welche obige Tabelle zusammengezogen und vervollständigt wird (entnommen aus A. Herrmann, La produccion en Chile etc.). Danach wurden folgende Mengen Salpeter gewonnen in metrischen Tonnen zu zu 1000 kg:

	Salpeter
In Peru (Tarapacá)	
während des Jahrzehnts 1830—1839	51 655 t
„ „ „ 1840—1849	168 066 „
„ „ „ 1850—1859	409 446 „
„ „ „ 1860—1869	923 872 „
„ „ „ 1870—1879	2 382 681 „
In 50 Jahren hat Peru gewonnen	3 935 720 t
In Bolivia (Antofagasta)	
1. Mai 1872 bis 31. Dezember 1878 .	124 133 t
In Chile (Taltal)	
während des Jahres 1879	74 147 t
Gesamtproduktion in 50 Jahren	4 134 000 t

In den folgenden Jahren erscheint Chile allein als Salpeterproduzent, und zwar aus Tarapacá mit:

in dem Jahrfünft 1880—1884	1 696 529 t
„ „ „ 1885—1889	2 922 870 „
„ „ „ 1890—1894	4 109 362 „
„ „ „ 1895—1899	4 931 116 „
in den 3 Jahren 1900—1902	3 329 866 „
im ganzen aus Tarapacá in 23 Jahren	16 989 743 t
aus Tocopilla mit im ganzen	1 253 312 t
„ Antofagasta seit 1879 im ganzen . .	916 939 „
„ Taltal seit 1880	1 399 231 „
Gesamtproduktion von Chile 1880 bis Ende 1902	20 559 225 t

Der Zolldirektor von Valparaiso [2]) kam leider zu abweichenden Zahlen:

[1]) Gütigst mitgeteilt durch Herrn Dr. M. Weitz, Delegierten der Vereinigten Salpeterproduzenten in Berlin-Charlottenburg, Uhlandstraße 188.

[2]) Valdes Bergara, Memoria del Superintendente de aduanas. Valparaiso 1903, S. 45. Chem. Ind. 1906, S. 231.

Salpeterexport in je 5 Jahren	Im ganzen Tonnen	Durchschn. im Jahre Tonnen
1840—1844	73 232	14 646
1845—1849	94 806	18 961
1850—1854	149 960	29 992
1855—1859	259 394	51 879
1860—1864	327 034	65 407
1865—1869	487 324	97 465
1870—1874	1 095 628	219 125
1875—1879	1 365 418	273 083
1880—1884	2 220 926	444 185
1885—1889	3 318 520	663 704
1890—1894	4 813 670	962 734
1895—1899	6 204 636	1 240 927
1900—1903 (4 Jahre) .	5 537 396	1 384 349

Im ganzen wurden demnach in 64 Jahren 25 947 944 t Salpeter ausgeführt.

Bei diesen Abweichungen in den Angaben über die chilenische Salpeterausfuhr kommt die Ausfuhr aus Peru kaum mehr in Betracht. Noch im Jahre 1877 wurden die Ausfuhren aus den vier wichtigsten Häfen wie folgt angegeben[1]):

Aus Iquique (Peru-Chile) . .	130 248	t
Pisagua (Peru-Chile) . .	53 409	„
Mollendo (Peru-Peru) . .	14 214	„
Mejillones (Bolivia-Chile) .	12 826	„
Im ganzen	210 697	t

Auf alle übrigen Häfen zusammen entfällt nach der ersten Tabelle hiernach eine Ausfuhr von 18 321 t. Von diesen vier Haupthäfen des Jahres 1877 ist nach Beendigung des Salpeterkrieges 1879—1884 nur noch Mollendo bei Peru verblieben. Nach den Angaben der Oficina de Estadistica del Peru in Callao[2]) wurden aus Peru im Jahre 1902 nur 93 kg Salpeter im Werte von 29,40 Mk., und im Jahre 1903 nur 635 kg im Werte von 209,20 Mk. ausgeführt. Hiernach kann die Salpeterausfuhr von Peru seit 1880 als erloschen betrachtet werden.

An der Ausfuhr aus Chile 1880—1902 waren nach A. Herrmann die vier Hauptbezirke mit folgenden Mengen in Prozenten der Gesamtmengen beteiligt:

Tarapacá (Iquique und Pisagua)	82,638 Proz.
Toco (Tocopilla)	6,096 „
Antofagasta (Antofagasta und Caleta Coloso)	4,460 „
Taltal (Taltal)	6,806 „
	100,000 Proz.

[1]) Wagner's Jahresbericht 1879, S. 387; Heinzerling, Chem. Techn. 1888, S. 417.

[2]) Durch die Güte des peruanischen Konsuls in Berlin, Herrn Alex. F. W. Schwabach, Keithstraße 18, mitgeteilt.

Nach Semper und Michels[1]) verteilen sich die Salpeterverschiffungen im Jahre 1902 auf folgende Häfen:

Tarapacá	Iquique	597 669 t
	Caleta Buena (bei Iquique)	299 124 „
	Junin (bei Pisagua)	88 575 „
	Pisagua	144 718 „
	Tocopilla	122 623 „
	Antofagasta	29 042 „
	Taltal	118 659 „
	Im ganzen	1 400 410 t

Wenn hiernach auch noch gegenwärtig Tarapacá die Hauptmenge des Salpeters im Weltmarkte liefert, so gehen doch die dortigen Felder einer baldigen Erschöpfung entgegen. In wenigen Jahren muß sich der Schwerpunkt der Industrie nach Toco verschieben, wo noch die meisten unausgebeuteten Salpeterfelder vorhanden sind (Semper und Michels, S. 117).

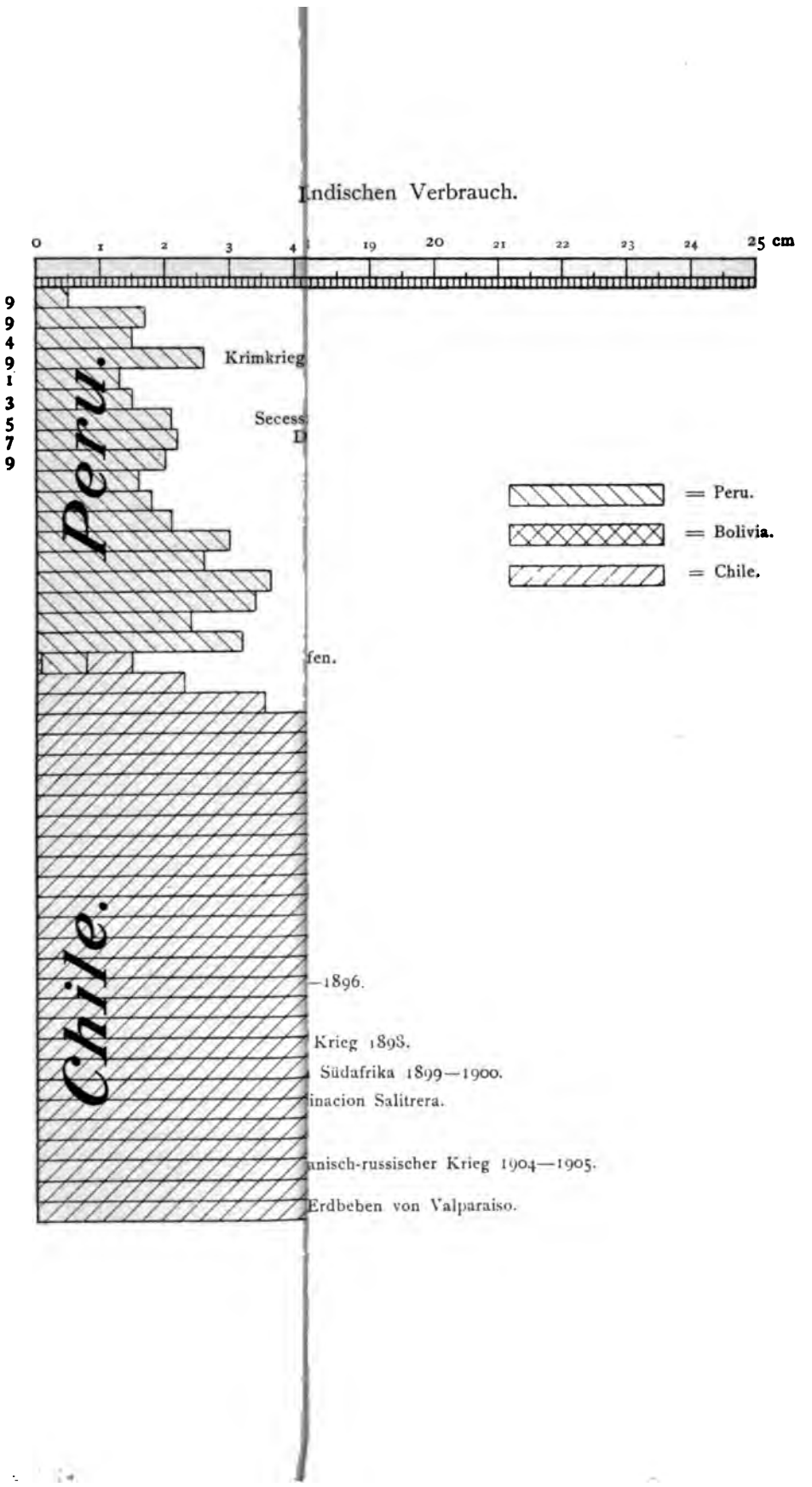
Die vielfachen Abweichungen in den Angaben über chilenische Salpeterstatistik werden zum Teil auch dadurch erklärt, daß beträchtliche Mengen des in Chile gewonnenen Salpeters im Inlande als Dünger und zur Herstellung von Sprengpulver verbraucht werden. Alberto Herrmann gibt darüber einigen Aufschluß. Während der Jahre 1880—1902 wurden in Chile von den gewonnenen Salpetermengen im Inlande verbraucht:

Aus	Tarapaca	20443 t
„	Tocopilla	1257 „
„	Antofagasta	5190 „
„	Taltal	3184 „
	Im ganzen	30074 t

Demnach wurden überhaupt folgende Salpetermengen in Südamerika 1830—1902 gewonnen:

In Tarapacá:		
Unter peruanischer Herrschaft, Export	3 935 720 t	
Unter chilenischer Herrschaft, Export	16 989 743 „	
Für inländischen Verbrauch	20 443 „	
Im ganzen in Tarapaca		20 945 906 t
In Tocopilla:		
Unter chilenischer Herrschaft, Export	1 253 312 t	
Für inländischen Verbrauch	1 257 „	
Im ganzen in Tocopilla		1 254 569 t
In Antofagasta:		
Unter bolivianischer Herrschaft, Export	124 133 t	
Unter chilenischer Herrschaft, Export	792 806 „	
Für inländischen Verbrauch	5 190 „	
Im ganzen in Antofagasta		922 129 t

[1]) Semper und Michels, Die Salpeterindustrie Chiles, Berlin 1904, S. 74. A. Plagemann, l. c. S. 40.


Indischen Verbrauch.
0 1 2 3 4 19 20 21 22 23 24 25 cm
9
9
4
9
1
3
5
7
9
Peru.
Krimkrieg
Secess
D
= Peru.
= Bolivia.
= Chile.
fen.
Chile.
–1896.
Krieg 1893.
Südafrika 1899—1900.
inacion Salitrera.
nisch-russischer Krieg 1904—1905.
Erdbeben von Valparaiso.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.

In Taltal:

Unter chilenischer Herrschaft, Export	1879	74 147 t
„ „ „	seit 1880	1 399 231 „
Für inländischen Verbrauch		3 184 „
Im ganzen in Taltal		1 476 562 t
Salpetergewinnung in Südamerika	1830 bis Ende 1902	24 599 166 t

Die seitdem ausgeführten Salpetermengen sind aus der ersten Tabelle zu entnehmen, die zum Teil auch die Werte angibt.

Nach der Estadistica Minera de Chile en 1903 [1]) wurden in Chile folgende Mengen Salpeter gewonnen und ausgeführt (in t zu 1000 kg):

Jahr	Gewonnen t	Ausgeführt t
1894	1 103 033	1 081 337
1895	1 260 446	1 220 427
1896	1 158 088	1 111 757
1897	1 148 696	1 057 640
1898	1 283 563	1 294 227
1899	1 389 823	1 380 718
1900	1 460 100	1 465 935
1901	1 273 800	1 291 958
1902	1 400 408	1 330 598
1903	1 444 920	1 443 286

Für die folgenden Jahre benutzen wir die Angaben des Kaiserlichen Generalkonsulats in Valparaiso [2]) und der Salpeterfirma Henry Bath in London.

Jahr	Natronsalpeter in Chile gewonnen t	Ausgeführt: Nach Kaiserlichem Generalkonsulat in Valparaiso t	Ausgeführt: Nach Henry Bath in London t
1904			1 481 000
1905	1 754 605	1 650 363	1 630 640
1906	1 822 144	1 727 965	1 719 600
1907			

Die Unterschiede in den Angaben mögen sich zum Teil erklären durch die zwischen Chile und den Bestimmungshäfen auf See verloren gegangenen Salpeterschiffe.

Auf Grund dieser Angaben hat A. Herrmann die bisher in Südamerika seit 1830 gewonnenen Mengen Natronsalpeter graphisch dargestellt. Die beigefügte Tafel Fig. 19 zeigt diese graphische Darstellung etwas abgeändert und seit 1903 vervollständigt.

[1]) Aus Ingalls (Rothwell) The Mineral Industry in 1905, New York 1906, S. 684 entnommen.

[2]) Chem. Ind. 1907, 286.

A. Herrmann berechnet den durchschnittlichen Preis von 1000 kg Chilesalpeter im Verschiffungshafen während der Zeit von 1880 bis Ende 1902 zu 85,89 Pesos zu 18 d. Setzt man für die kleine Menge des im Inlande verbrauchten Salpeters denselben Preis an, so enthält man folgende Übersicht über die in Chile 1880 bis Ende 1902 gewonnenen Salpetermengen:

	Salpeter	Wert in Pesos
In Tarapacá	17 010 186 t	= 1 460 987 762
„ Tocopilla	1 254 569 „	= 107 753 608
„ Antofagasta	797 996 „	= 68 538 245
„ Taltal	1 402 415 „	= 120 452 887
	20 465 166 t	= 1 757 732 502 Pesos.

Der letztere Wert entspricht 679983021 Pesos zu 48 Peniques (4 Mk.).

Nach Semper und Michels (S. 75) lagen die Selbstkosten (inkl. Zoll) für 1 span. Ztr. (46 kg) Salpeter frei Längsseite Seeschiff in einem Ausfuhrhafen aus 81 Salpeterfabriken zwischen 4 Shilling $2^1/_2$ d und 6 Shilling $0^1{}_2$ d, und betrugen im Durchschnitt 4 Shilling 9 d.

Daraus berechnet sich der Durchschnittspreis von 1 t (= 1000 kg) Salpeter beim Verlassen des Ausfuhrhafens zu 103,26 Shilling oder Mark. Darin kommt ungefähr die Hälfte auf Gewinnungskosten und die andere Hälfte auf den Ausfuhrzoll.

Die Delegacion Fiscal de Salitreras gab in ihrem Bericht eine graphische Darstellung[1]) der Kursschwankungen des chilenischen Peso, der Salpeterpreise im chilenischen Ausfuhrhafen, der Frachten nach Europa und der Salpeterpreise in London während der Jahre 1894 bis Ende 1901. Danach war der Preis in Chile am billigsten im April 1898 und Januar 1899, und am höchsten im Oktober und November 1901; nämlich 4 Sh 6 d bis 6 Sh 9 d für den span. Ztr.

Die Fracht nach Europa schwankte während derselben Zeit zwischen 16 und 38 Shilling für die englische Tonne (1016 kg), und betrug durchschnittlich 28 Sh 5 d. Der gegenwärtige Zustand der chilenischen Salpeterindustrie ist in der Chem. Ind. **1906**, 252 ausführlich besprochen worden.

Die Salpeterpreise in Europa gehen durchaus nicht den chilenischen parallel, sondern hängen von den vorhandenen Vorräten und der Nachfrage ab. Die Preise in London sind in der eben erwähnten Tafel enthalten. Die Ortspreise in Hamburg hat A. Plagemann[2]) für die Jahre 1894—1903 graphisch dargestellt. Der Preis war am tiefsten im August 1897 und Mai 1899 (6,70 Mk.); am höchsten im April 1894 (10,15 Mk. für den Ztr. von 50 kg.).

Die Salpeterpreise in Chile und Europa während der Jahre 1900—1905 sind in der Chem. Ind. 1906, S. 255 angegeben.

Die aus Südamerika ausgeführten Salpetermengen haben sich über die Bestimmungsländer wie folgt verteilt[3]):

[1]) In Semper und Michels, Tafel 12, wiedergegeben.

[2]) A. Plagemann, Der Chilesalpeter, Berlin 1905.

[3]) Entnommen aus den Handelsberichten verschiedener Quellen. Die Angaben in Spanischen Zentnern zu 46 kg sind in Tonnen zu 1000 kg umgerechnet worden. Die Zahlen für 1892—1898 und 1903—1906 stammen von der Salpeterfirma Henry Bath in London und bedeuten englische Tonnen zu 1016 kg. Mitgeteilt durch Herrn Dr. M. Weitz, Delegierten der Vereinigten Salpeterproduzenten in Charlottenburg, Uhlandstraße 188. Die Salpeterfirma Thomson Aikman jun. in London hat wieder eine andere Einteilung, so daß diese Tabelle nicht vervollständigt werden konnte.

Ausfuhr von Natronsalpeter aus Südamerika in Tonnen zu 1000 kg.

Richtung	1888	1889	1890	1891	1892	1893	1894
„Für Orders" nach dem Kanal und englischen Häfen	523 180	600 352	655 053	490 806	—	—	—
Nach Großbritannien	10 955	3 592	1 732	1 343	—	—	—
„ Deutschland	107 501	163 309	204 028	135 890	331 500	303 910	404 900
„ Belgien	7 440	6 343	6 307	—	98 590	87 830	127 050
„ Holland	3 798	11 315	20 876	9 535	44 070	52 050	55 650
„ Frankreich	32 588	56 606	78 432	37 734	182 510	134 350	182 750
„ Schweden	—	—	1 108	1 298	1 200	—	—
„ Spanien (atl. Küste)	800	—	1 923	—	—	—	—
„ den Mittelmeerländern	7 479	13 192	7 327	4 067	8 280	9 700	5 300
„ Vereinigten Staaten Ostküste	66 603	82 681	77 266	91 369	—	—	—
„ „ „ Westküste	6 022	10 276	10 772	15 286	—	—	—
„ Chile selbst	—	—	—	—	—	—	—
„ anderen Ländern	17 884	231	453	—	—	—	—
Im ganzen t	784 250	947 897	1 065 277	787 328	803 988	969 512	1 095 273

Richtung	1895	1896	1897	1898	1899	1900	1901
„Für Orders" nach dem Kanal und englischen Häfen	—	—	—	—	348 634	371 022	302 242
Nach Großbritannien	—	—	—	—	80 118	70 651	59 481
„ Deutschland	445 060	537 760	389 050	328 490	383 531	394 675	362 377
„ Belgien	130 000	137 150	108 510	141 470	100 787	65 457	17 942
„ Holland	58 900	77 730	66 390	78 550	65 125	91 126	99 481
„ Frankreich	186 230	226 740	195 630	225 560	210 083	190 605	164 681
„ Schweden	6 350	—	3 400	3 380	—	2 681	1 805
„ Spanien (atl. Küste)	—	—	—	—	—	—	—
„ den Mittelmeerländern	16 940	13 250	16 010	29 570	32 246	44 338	34 825
„ Vereinigten Staaten Ostküste	—	—	—	—	123 888	174 953	173 104
„ „ „ Westküste	—	—	—	—	25 757	26 119	23 900
„ Chile selbst	—	—	—	—	2 009	1 580	1 257
„ anderen Ländern	—	—	—	—	25 617	6 892	32 705
Im ganzen t	1 234 861	828 000	1 078 314	1 293 047	1 397 796	1 460 099	1 273 800

Richtung	1902	1903	1904	1905	1906	1907
„Für Orders" nach dem Kanal und englischen Häfen	364 523	—	—	—	—	
Nach Großbritannien	60 832	104 840	118 860	97 810	104 340	
„ Deutschland	338 662	393 030	496 780	515 520	579 380	
„ Belgien	58 745	159 030	147 920	183 840	163 540	
„ Holland	65 150	101 0	119 470	104 690	132 740	
„ Frankreich	139 574	223 3 0	210 950	244 690	213 830	
„ Schweden	4 070	3 940	1 960	2 250	5 780	
„ Spanien (atl. Küste)	3 249	5 060	3 940	7 300	2 990	
„ den Mittelmeerländern	73 296	36 260	33 750	52 950	48 010	
„ Vereinigten Staaten Ostküste	231 950	—	—	—	—	
„ „ „ Westküste	25 689	—	—	—	—	
„ Chile selbst	1 398	—	—	—	—	
„ anderen Ländern	33 270	—	—	—	—	
Im ganzen t	1 400 408	1 481 300	1 481 000	1 630 640	1 719 600	

Die Handelsberichte werden gewöhnlich durch die späteren Veröffentlichungen des Delegado Fiscal de Salitreras noch etwas abgeändert. Die Zahlen der Tabelle sind die korrigierten Zahlen, soweit sie mir zugänglich waren.

Aus diesen Ausweisen über die Verschiffungen sind die wirklichen Einfuhren der Bestimmungsländer nicht deutlich ersichtlich. Denn London, Antwerpen und Hamburg sind die wichtigsten Stapelplätze für Salpeter, von wo aus die Nachfrage gedeckt wird. So geht ein Teil des Salpeters von Antwerpen nach Süddeutschland, der Schweiz und Frankreich. Ein Teil des Hamburger Salpeters geht nach Österreich, Rußland und den skandinavischen Ländern. Um eine Vorstellung von dem Salpeterverbrauch in den einzelnen Ländern zu gewinnen, muß man die Statistiken der einzelnen Länder zu Rate ziehen. Aus Einfuhr und Ausfuhr (Durchfuhr) ergibt sich der Verbrauch im Inlande.

Die Summe der Einfuhren stimmt leider mit den Angaben der chilenischen Ausfuhr nicht überein, weil viele Salpeterschiffe während der Fahrt von Chile nach Europa auf See verloren gehen.[1]) Statt vieler ähnlicher mag hier eins der letzten Telegramme folgen, welches von einem solchen Unglück Kunde gab:

> Kuxhaven, 13. Januar 1907. Von dem Elbfeuerschiff I wird gemeldet, daß das Liverpooler Vollschiff „Pengween" an der Insel Scharhörn gestrandet ist... Von dem Schiff ist nur noch ein Stumpf des Kreuzmastes sichtbar. Das Schiff war mit Salpeter von Taltal (Chile) nach Hamburg unterwegs. Es sind 24 Mann der Besatzung und ein englischer Lotse ertrunken.

Die Einfuhr von Salpeter war früher in einzelnen Ländern Europas mit Zöllen belegt.

In Deutschland hatte der Salpeterhandel nach Gustav Müller[2]) folgende Abgaben zu tragen:

Nach der „Erhebungsrolle vom 19. November 1824" in Preußen (GS. S. 185) wurde für 1 Zentner (110 Pfund oder 51,44822 kg) Salpeter beim Eingange eine Abgabe von 10 Silbergroschen (1 Mk.) erhoben. Der Ausgang war frei. Nach der Bayerischen „Zoll- und Mautordnung" vom 11. Dezember 1807 wurde jeder Zentner Salpeter oder Saliter mit einer Verbrauchssteuer von 5 Kreuzern (= 0,14 Mk.) belegt. Nach dem Bayerischen Zolltarif vom 23. September 1811 wurde von jedem Brutto-Zentner Salpeter oder Saliter eine Verbrauchssteuer (Consumo-Maut) von 15 Kreuzern (= 0,44 Mk.) erhoben. Die Ausfuhr (Essito) war verboten. (Ein Deutsches Reich gab es damals nicht.) Nach dem Bayerischen Zolltarif vom 22. Juli 1819 mußte man für jeden Brutto-Zentner Salpeter einen Einfuhrzoll von 50 Kreuzern (1,44 Mk.) bezahlen. Nach dem Sächsischen Grenz-Akzisetarif vom 23. März 1822 wurde für 1 Brutto-Zentner Salpeter nitrum ein Eingangszoll von 6 Groschen (= 0,75 Mk.); und beim Durchgang eine Abgabe von 1 Groschen (= 0,125 Mk.) erhoben. Nach der „Allgemeinen Generalakziseordnung" vom 12. Juni 1824 waren für jeden Brutto-Zentner Salpeter bei der Einfuhr 12 Groschen (= 1,50 Mk.) zu entrichten. Nach der Württembergischen Zollordnung vom 30. März 1808 wurde für 1 Zentner (= 104 Pfund) Salpeter bei der Durchfuhr 30 Kreuzer (0,86 Mk.), bei der Einfuhr 32 Kreuzer (= 0,91 Mk.), und bei der Ausfuhr 2 Gulden (fl.) 8 Kreuzer (= 3,60 Mk.) Zoll erhoben. Nach dem Gesetz vom 18. Juli 1824 betrug für 1 Zentner Salpeter der Eingangszoll 32 Kreuzer (= 0,91 Mk.), der Ausgangszoll 12 Kreuzer (= 0,34 Mk.). Nach dem Bayerisch-Württembergischen Vereinszolltarif von 1828 betrug für 1 Brutto-Zentner Salpeter der Eingangszoll 25 Kreuzer (= 0,71 Mk.), der Ausgangszoll 6½ Kreuzer (= 0,18 Mk.). Nach dem Badischen Zolltarif vom 2. Januar 1812 hatte 1 Brutto-Zentner „Salpeter" einen Eingangszoll von 4 fl

[1]) So sank z. B. der Dampfer Blanefield mit Salpeter aus Chile am 1. Mai 1906 in der Straße von Dover. Am 10. März 1907 scheiterte das Hamburger Segelschiff Polyhymnia mit Salpeter von Pisagua nach Hamburg unterwegs kurz vor Umschiffung des Caps Hoorn. Die Besatzung konnte sich retten.

[2]) Gustav Müller, Die chemische Industrie in der deutschen Zoll- und Handelsgesetzgebung. Berlin 1902, Gärtner (H. Heyfelder).

32 Kreuzer (= 7,77 Mk.), und einen Ausgangszoll von 12 Kreuzern (= 0,34 Mk.) zu tragen. „Salpetersalz" war bei der Einfuhr mit 2 fl. 8 Kreuzer (= 3,65 Mk.) und bei der Ausfuhr mit 32 Kreuzern (= 0,91 Mk.) belegt und nur nach schriftlicher Erlaubnis gestattet. Für den Durchgang wurden für den Zentner und Stunde 3 Pfennige (0,05 Mk.) erhoben. Nach dem Badischen Zolltarif vom 15. Juli 1827 betrug der Zoll auf 1 Zentner Salpeter bei der Einfuhr 1 fl. 20 Kreuzer (= 2,29 Mk.), bei der Ausfuhr 4 Kreuzer (= 0,11 Mk.). Nach dem Tarif des Deutschen Zollvereins von 1833 hatte 1 Zentner Salpeter bei der Einfuhr einen Zoll von 5 Silbergroschen (= 0,50 Mk.) zu tragen. Der Ausgang war frei. Im Deutschen Zolltarif von 1846/48 wurde der Einfuhrzoll fallen gelassen, dafür aber ein Ausfuhrzoll von 2 1/2 Silbergroschen (= 0,25 Mk.) erhoben. Im Zolltarif von 1860 bleibt die Einfuhr frei, und nur die Ausfuhr mit dem letztgenannten Zoll belegt. Im Vereins-Zolltarif vom 1. Juli 1865 blieb Salpeter bei der Einfuhr und Ausfuhr zollfrei. In dem Zollvertrage mit Österreich vom 9. März 1868 blieb der rohe Salpeter zollfrei, nur für raffinierten Salpeter erhob Österreich bei der Einfuhr aus Deutschland einen Zoll von 75 Kreuzern (1,50 Mk.) für den Zentner (50 kg). Die Einfuhr von rohem oder gereinigtem Salpeter aus Österreich nach Deutschland aber blieb zollfrei.

In der Tarifvereinbarung mit der Schweiz vom 10. Dezember 1891 waren 100 kg Salpeter bei der Einfuhr nach der Schweiz mit 1 Franc Zoll belegt. Im Handel mit Rumänien (Vertrag vom 21. Oktober 1893) blieben Natronsalpeter und Kalisalpeter zollfrei. Serbien erhob für 100 kg raffinierten Salpeter im autonomen Zolltarif 24 Dinar; nach dem Handelsvertrag mit Deutschland vom 21. August 1892 nur 6 Dinar.

In Deutschland ist der Salpeterhandel seit 1865 zollfrei.

Gustav Müller hat in seinem großen Werke von 1902 die Statistik Deutschlands in Gruppen geordnet. Seit der Gründung des Deutschen Zollvereins im Jahre 1832 bis zur Aufrichtung des Deutschen Reichs 1871 wurden folgende Mengen ungereinigten und gereinigten Salpeters eingeführt, ausgeführt und verbraucht (die Gewichtsmengen sind bis 1839 aus preußischen Zentnern zu 51,43 kg, seit 1840 aus Zollzentnern zu 50 kg auf Tonnen zu 1000 kg umgerechnet worden):

Salpeter im Deutschen Zollverein:

Jahr	Einfuhr t	Ausfuhr t	Verbrauch t
1832	1 125	81	1 044
1833	903	99	804
1834	1 749	24	1 725
1835	1 468	24	1 444
1836	1 483	31	1 452
1837	2 210	104	2 106
1838	3 610	70	3 540
1839	2 001	27	1 974
1840	2 208	204	2 004
1841	2 274	113	2 061
1842	2 694	180	2 514
1843	3 618	257	3 361
1844	3 163	425	2 738
1845	2 910	331	2 579
1846	3 174	348	2 826
1847	3 357	385	2 972
1848	3 647	215	3 432
1849	3 928	161	3 767
1850	4 516	320	4 196
1851	2 915	345	2 570

Jahr	Einfuhr t	Ausfuhr t	Verbrauch t
1858	5453	523	4930
1859	7756	635	7121
1860	7207	781	6426
1861	7896	3041	4855
1862	5897	2452	3445
1863	7854	2913	4941
1864	8081	3453	4628
1865	11590	3803	7787
1866	14451	3237	11214
1867	17828	3126	14702
1868	17341	3358	13983
1869	18709	1631	17078
1870	19265	1442	17823
1871	36096	4093	32003

Während der Jahre 1852—1857 wurde keine gesonderte Salpeterstatistik geführt. Die Steigerungen in der Einfuhr und dem Verbrauch während der Jahre 1848—1850, 1859—1860[1]), 1865—1867 und namentlich während des Jahres 1871 sind durch den Mehrverbrauch von Schießpulver und das Bedürfnis verursacht, die Vorräte wieder zu ergänzen.

Die Statistik des Deutschen Reichs führt seit 1872 Chilesalpeter besonders auf (und zwar in Tonnen zu 1000 kg):

Chilesalpeter im Deutschen Reich:

Jahr	Einfuhr t	Ausfuhr t	Verbrauch t	Verbrauch Auf den Kopf der Bevölkerung kg
1872	31300	1665	29635	0,72
1873	29250	1965	27285	0,66
1874	41300	1715	39585	0,94
1875	42200	2305	39895	0,94
1876	45150	2975	42175	0,98
1877	48000	2775	45225	1,04
1878	51000	3635	47365	1,08
1879	63000	3375	59625	1,34
1880	55078	1689	53389	1,22
1881	89950	917	89033	1,98
1882	126949	2146	124803	2,76
1883	166185	2091	164094	3,61
1884	200647	960	199687	4,36
1885	156738	2430	154308	3,34
1886	181115	2881	178234	3,83
1887	199276	4666	194610	4,14
1888	271208	6925	264283	5,54
1889	332797	11933	320864	6,56
1890	344209	13789	330420	6,69
1891	395653	9895	385758	7,73
1892	379899	9845	370054	7,34

[1] Aus den Verbrauchsmengen der Jahre 1859 und 1860 ist ersichtlich, daß Preußen damals die Kriegsbereitschaft erhöhte.

Der große Aufschwung in der Einfuhr und im Verbrauch seit 1881 ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß man den Wert des Salpeters besonders seit 1888 als Düngmittel zu schätzen lernte. Alle übrigen Verwendungszwecke treten dagegen zurück. Die Einführung des rauchschwachen Schießpulvers seit 1888, welches zu seiner Herstellung viel Salpetersäure verbraucht, ist in der Statistik kaum markiert.

Die Wertzahlen (in 1000 Mk.) in der amtlichen Statistik des Deutschen Reichs führen wir erst seit dem Jahre 1893 an:

Chilesalpeter im Deutschen Reich:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	t	1000 Mk.	t	1000 Mk.	t	1000 Mk.
1893	384 709	65 401	13 541	2 437	371 168	63 101
1894	404 561	68 775	14 217	2 843	390 344	66 358
1895	459 514	71 225	13 437	3 225	446 077	69 143
1896	449 028	67 354	9 078	1 589	439 950	65 992
1897	465 493	67 497	11 364	1 875	454 129	65 849
1898	425 054	61 633	12 884	2 126	412 170	59 765
1899	526 944	77 724	13 910	2 295	513 034	75 672
1900	484 544	77 527	14 158	2 407	470 386	75 262
1901	529 568	90 027	13 480	2 426	516 088	87 735
1902	467 024	81 729	14 737	2 726	452 287	79 150
1903	467 130	82 916	17 583	3 209	449 547	79 795
1904	506 172	98 704	21 075	4 215	485 097	85 969
1905	540 916	110 888	20 531	4 311	520 384	106 679
1906	593 218	124 837	22 099	4 720	571 119	120 117
1907						

Bei Berechnung des Verbrauchswertes ist der Einfuhrwert angesetzt, der ja an das Ausland bezahlt werden muß. Die Zahlen für die Jahre seit 1902 sind der Chem. Ind. 1907, S. 54 entnommen.

Auf den Kopf der Bevölkerung des Deutschen Reichs wurden seit 1893 folgende Salpetermengen in kg verbraucht:

Jahr	Auf den Kopf kg	Jahr	Auf den Kopf kg	Jahr	Auf den Kopf kg
1893	7,31	1898	7,58	1903	7,67
1894	7,60	1899	9,29	1904	8,17
1895	8,58	1900	8,40	1905	8,64
1896	8,34	1901	9,07	1906	9,35
1897	8,48	1902	7,83	1907	

Über die Verwendungszwecke des Chilesalpeters im Deutschen Reich ist keine Statistik vorhanden. Man hat aber gewisse Anhaltspunkte, um wenigstens ein ungefähres Bild vom Verbleib des Salpeters zu gewinnen: Die Hamburger Importeure können die Menge, welche in der Landwirtschaft verbraucht wird, ziemlich genau schätzen (meistens Salpeter von

95 Proz. $NaNO_3$, während für andere Zwecke gewöhnlich 96 proz. Salpeter verwendet wird). Aus den Veröffentlichungen des Kalisyndikats in Leopoldshall-Staßfurt kann man die Mengen Chlorkalium entnehmen, welche zur Fabrikation von Kalisalpeter verbraucht worden sind.

Die Menge Schwefelsäure, welche bei uns erzeugt wird, ist aus den gewonnenen und eingeführten Mengen von Schwefelkies und Zinkblende angenähert zu berechnen, und damit auch die Menge des zur Schwefelsäurefabrikation verbrauchten Salpeters.

Salpetersäure wird hauptsächlich in der Farbenindustrie und in der Industrie der Explosivstoffe verbraucht, und zwar in einem gewissen Mischungsverhältnis mit Schwefelsäure. Die Menge Chilesalpeter, welche zur Fabrikation von Salpetersäure verbraucht wird, geht also ungefähr mit den verbrauchten Schwefelsäuremengen parallel.

Die kleinen Mengen, welche zum Einpökeln von Fleisch, zur Oxydation in der Fabrikation von Ätznatron, zum Verschmelzen von Chrom- oder Manganerzen usw. verbraucht werden, müssen außer Betracht bleiben, weil für ihre Schätzung jede Unterlage fehlt.

Auf Grund dieser Erwägungen und unter Benutzung der Angaben des österreichischen Generalkonsulats in Valparaiso (Chem. Ind. 1893, S. 188) habe ich folgende Tabelle über den Verbrauch von Natronsalpeter im Deutschen Reiche zu den verschiedenen Zwecken berechnet:[1])

Verwendung des Natronsalpeters im Deutschen Reiche zu den verschiedenen Zwecken:

Jahr	Gesamt-Verbrauch t	zu Kalisalpeter		zu Schwefelsäure		zu Salpetersäure		zur Landwirtschaft	
		Menge t	Proz. des Ges.-V.	Menge t	Proz. d.Ges.-V.	Menge t	Proz. des Ges.-V.	Menge t	Proz. d.Ges.-V.
1880	53 389	12 200	22,85	4 405	8,25	10 090	18,90	26 694	50
1881	89 033	22 710	25,51	4 667	5,24	12 688	14,25	48 968	55
1882	124 803	26 734	21,42	5 273	4,23	11 674	9,35	81 122	65
1883	164 094	23 716	14,45	5 209	3,17	12 098	7,38	123 070	75
1884	199 687	25 485	12,76	5 825	2,92	12 621	6,32	155 757	78
1885	154 308	21 871	14,17	5 688	3,69	11 018	7,14	115 731	75
1886	178 234	27 348	15,34	6 039	3,39	11 171	6,27	133 676	75
1887	194 610	20 977	10,78	6 262	3,22	11 683	6,00	155 688	80
1888	264 283	29 626	11,21	6 258	2,37	16 973	6,42	211 426	80
1889	320 864	25 968	8,09	7 171	2,24	31 034	9,67	256 691	80
1890	330 420	23 921	7,24	7 227	2,19	34 936	10,57	264 336	80
1891	385 758	23 464	6,08	7 006	1,82	42 824	11,10	312 464	81
1892	370 054	19 936	5,39	6 483	1,75	40 191	10,86	303 444	82
1893	371 168	18 747	5,05	—	—	—	—	308 070	83

Die Einführung des rauchschwachen Schießpulvers im Jahre 1888 ist in dieser Tabelle markiert. Die Zahlen können jedoch nur als sehr grobe Annäherungen an die unbekannte Wahrheit gelten.[2])

Die Mengen Natronsalpeter, welche in anderen Ländern verbraucht

[1]) Chem. Ind. 1894, Nr. 9, S. 223.

[2]) Die Tabelle ist nicht fortgesetzt worden, weil mir inzwischen die dazu erforderlichen Verbindungen verloren gegangen sind.

worden sind, können aus den Handelsstatistiken dieser Länder (über Einfuhr und Ausfuhr) entnommen werden. Kein Land verbraucht soviel Salpeter wie Deutschland. Die prozentuale Beteiligung der verschiedenen Länder an der Aufnahme des chilenischen Exports haben H. Polakowsky, Der Chilesalpeter, 1893, S. 62; Alberto Herrmann, La Produccion en Chile etc. 1903, S. 71 für 1899 u. a. berechnet. Weitere Angaben finden sich in der Chem. Ind. **1903**, S. 294; **1904**, S. 501.

Großbritannien führte nach den Annual Statements of the Trade of the United Kingdom und dem Statistical abstract for the United Kingdom 1906 folgende Mengen Natronsalpeter (meistens aus Chile) ein und aus; (in Tonnen zu 1016 kg und £):

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	t	£	t	£	t	£
1890	108 892	903 632	3669	32 177	105 223	871 455
1891	122 033	1 049 818	6350	57 919	115 683	991 899
1892	119 561	1 020 192	–	–	–	—
1893	86 767	806 197	–	–	–	—
1894	125 300	1 166 800	—	—	–	—
1895	122 687	998 897	–	–	–	—
1896	106 445	836 552	5006	41 293	101 439	795 259
1897	103 805	797 445	–	–	–	—
1898	130 327	972 801	–	–	–	–
1899	140 851	1 069 771	–	–	–	–
1900	141 155	1 155 462	–	–	—	–
1901	107 108	910 067	4802	42 012	102 306	868 055
1902	114 952	1 067 570	2488	23 411	112 464	1 044 159
1903	116 715	1 079 982	2620	24 845	114 095	1 055 137
1904	120 526	1 176 208	5237	52 279	115 289	1 123 929
1905	104 436	1 104 587	6694	64 489	97 742	1 040 098
1906	108 486	1 183 082	4723	53 465	103 763	1 129 617
1907						

Hiernach berechnet sich der Verbrauch von Natronsalpeter in Großbritannien auf den Kopf der Bevölkerung wie folgt:

Jahr	kg	Jahr	kg
1890	2,81	1903	2,60
1891	3,06	1904	2,70
1896	2,56	1905	2,26
1901	2,46	1906	2,38
1902	2,68	1907	

Dieser Minderverbrauch gegenüber Deutschland und Frankreich erklärt sich durch das feuchte Klima der britischen Inseln. Der als Dünger auf die Felder gestreute Salpeter würde durch den Regen fortgewaschen werden, ehe er seine Wirkung äußern könnte.

Frankreich führte nach den Tableaux généraux du commerce de la France folgende Mengen Natronsalpeter (fast ausschließlich aus Chile) ein und aus (auf t zu 1000 kg und 1000 Frcs. abgekürzt):

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	t	1000 Frcs.	t	1000 Frcs.	t	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1892	204 914	45 081	7 693	1 693	197 221	5,14
1893	137 236	30 192	7 636	1 680	129 600	3,37
1894	173 168	38 097	9 661	2 125	163 507	4,26
1895	196 351	43 197	5 279	1 161	191 072	4,96
1896	215 184	45 191	4 037	851	211 147	5,48
1897	202 737	40 547	4 646	929	198 091	5,13
1898	223 304	40 195	4 603	828	218 701	5,65
1899	261 479	47 066	6 439	1 159	255 040	6,57
1900	285 955	60 050	5 949	1 249	280 006	7,20
1901	229 974	52 894	5 804	1 335	224 170	5,75
1902	203 927	46 903	9 217	2 120	194 710	4,99
1903	235 017	54 054	5 208	1 198	229 809	5,88
1904	197 280	45 374	7 053	1 622	190 227	4,86
1905	246 451	56 684	20 698	4 760	225 753	5,77
1906						
1907						

Belgien führte nach der Statistique de la Belgique folgende Mengen Natronsalpeter ein und aus (in t zu 1000 kg und 1000 Frcs.):

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	t	1000 Frcs.	t	1000 Frcs.	t	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1895	184 306	—	55 089	—	129 217	20,25
1896	194 202	—	42 857	—	151 345	23,47
1897	181 676	—	59 054	—	122 622	18,84
1898	152 164	—	106 252	—	45 912	7,00
1899	249 756	—	109 253	—	140 503	21,19
1900	153 318	29 130	39 346	7 476	113 972	17,02
1901	167 489	32 660	44 303	8 639	123 186	18,14
1902	135 937	29 227	33 319	7 164	102 618	14,90
1903	149 942	32 238	36 057	7 752	113 885	16,31
1904	157 005	36 111	36 970	8 503	120 035	16,96
1905	202 241	50 055	58 815	14 557	143 426	20,00
1906	175 180	46 160	60 548	15 954	114 632	15,78
1907						

Im Jahre 1898 sind möglicherweise die Vorräte stark in Anspruch genommen worden. Belgien hat unter allen Ländern den höchsten Salpeterverbrauch, was sich durch die Dichtigkeit der Bevölkerung erklärt.

Die Niederlande (Holland) führten nach der Statistiek van den In-, Uit- en Doorvoer folgende Mengen Natronsalpeter aus Peru, Bolivia und Chile ein und aus (in t zu 1000 kg und 1000 Gulden):

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	t	1000 fl.	t	1000 fl.	t	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1900	104 855	31 457	84 454	25 336	20 401	3,93
1901	91 387	27 416	73 568	22 070	17 819	3,38
1902	101 219	30 366	89 024	26 707	12 195	2,28
1903	118 469	35 541	92 517	27 755	25 952	4,78
1904	134 796	40 439	106 497	31 949	28 299	5,14
1905	127 052	17 152	89 814	12 125	37 238	6,66
1906	164 156	22 161	101 661	13 724	62 495	11,02
1907						

In der Handelsstatistik der Schweiz wird der Chilesalpeter mit anderen Düngstoffen zusammen aufgeführt, so daß die Mengen nicht zu erkennen sind. Nach den Statistiken anderer Länder wurden folgende Mengen Natronsalpeter nach der Schweiz ausgeführt:

Einfuhr von Natronsalpeter in die Schweiz:

Jahr	Aus Deutschland				Aus Frankreich			Aus Italien		Verbrauch	
	Ausfuhr		Durchfuhr		Ausf.	Durchfuhr		Ausfuhr			
	100 kg	1000 M.	100 kg	1000 M.	100 kg	100 kg	1000 Frcs.	100 kg	1000 Lire	100 kg	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1900	8252	140	11 100	—	8178	2867	60	1700	37	32 097	0,97
1901	8334	150	12 204	—	5218	253	6	null	null	26 009	0,77
1902	8147	151	6086	—	8304	1318	30	505	11	24 360	0,72
1903	9504	173	11 223	—	3947	345	8	null	null	25 019	0,73
1904	7331	147	8419	—	1556	200	5	null	null	17 506	0,51
1905	6834	144	12 639	—	2766	167	4	null	null	22 406	0,65
1906	8054	172									
1907											

Eine Durchfuhr von Chilesalpeter durch Italien, z. B. von Genua aus, ist nicht verzeichnet.

Für die Düngwirkung des Chilesalpeters, der über die schweizer Grenze eingeführt wird, ist es gleichgültig, ob er aus dem freien Verkehr der Nachbarländer oder aus deren Durchgangsverkehr stammt. Es wäre sehr zu wünschen, daß die Schweiz ihre Statistik weiter ausbauen möchte, damit man nicht genötigt ist, die Statistiken der Nachbarländer zu Rate zu ziehen, um über die Vorgänge in der Schweiz Aufschluß zu erhalten.

Oesterreich-Ungarn führte nach der Oesterreichischen Statistik folgende Mengen Chilesalpeter (roh) zollfrei ein und aus. Die Mengen sind nach Quintalen brutto zu 100 kg (= q), die Werte nach Gulden österreichischer Währung ausgedrückt.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	100 kg	Gulden	100 kg	Gulden	100 kg	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1886	104 645	1 412 707	—	—	—	—
1887	116 245	1 511 185	—	—	—	—
1888	128 330	1 796 620	—	—	—	—
1889	182 984	2 195 808	—	—	—	—
1890	261 987	3 143 844	289	4046	261 698	0,63
1891	271 987	2 719 870	440	5280	271 547	0,65
1892	280 711	3 087 821	106	1272	280 605	0,66
1893	376 265	4 327 049	154	1926	476 111	0,88

Die Handelsbewegung der folgenden Jahre ist der Statistik des auswärtigen Handels des österreichisch-ungarischen Zollgebiets von 1899 und 1905, Wien 1906, Band I, 2, S. 30 und 60 entnommen. Die Werte sind in 1000 Kronen ausgedrückt.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	100 kg	1000 Kr.	100 kg	1000 Kr.	100 kg	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1894	395 218	8 300	1211	26	394 007	0,92
1895	430 588	9 042	1487	34	429 101	0,99
1896	330 863	6 618	549	12	330 314	0,75
1897	396 004	7 920	610	12	395 394	0,89
1898	417 732	8 354	331	6	417 401	0,94
1899	473 015	9 460	885	18	472 130	1,05
1900	545 594	10 912	350	8	545 244	1,20
1901	632 832	13 200	252	6	632 580	1,38
1902	399 584	8 391	466	11	399 118	0,86
1903	548 961	12 352	861	21	548 100	1,17
1904	548 866	13 996	804	22	548 062	1,16
1905	667 398	16 685	601	17	666 797	1,40
1906						
1907						

Hiernach scheint die Landwirtschaft in Ungarn noch weit von intensivem Betriebe entfernt zu sein. Eine Besserung ist aber deutlich zu erkennen.

Italien führte nach dem Movimento commerciale del Regno d'Italia folgende Mengen Natronsalpeter ein und aus (in Quintalen zu 100 kg und 1000 Lire):

Jahr	Einfuhr				Ausfuhr				Verbrauch	
	Chilesalpeter		gereinigtes $NaNO_3$		Chilesalpeter		gereinigtes $NaNO_3$		von Chilesalpeter	Auf den Kopf der Bevölkerung
	100 kg	1000 Lire	100 kg	1000 Lire	100 kg	1000 Lire	100 kg	1000 Lire	100 kg	kg
1896	116 850				510		3060		116 340	0,37
1897	164 000				1510		3440		162 490	0,51
1898	199 610				790		2560		198 820	0,63
1899	223 850	4701	3065	101	1363	29	1052	35	222 487	0,69
1900	278 909	5 997	2712	92	1990	52	710	24	276 919	0,86
1901	404 981	8 505	1177	19	1165	24	185	6	403 816	1,24
1902	244 832	5 141	1666	55	3461	73	2079	69	241 371	0,74
1903	434 796	9 566	2589	88	7810	172	4229	144	426 986	1,29
1904	322 831	7 909	2371	85	3627	89	2229	80	319 204	0,97
1905	465 172	11 164	2673	94	4237	102	1383	48	460 935	1,38
1906	329 021	8 000								
1907										

Der Verbrauch ist nur für Chilesalpeter berechnet worden, weil dieser allein für die Landwirtschaft in Betracht kommt. Der Verbrauch von gereinigtem Natriumnitrat ergibt sich ebenfalls angenähert aus der Differenz zwischen Einfuhr und Ausfuhr, da die Produktion im Inlande minimal ist. Nach der Statistica industriale 1906, I, S. 107 wurden in Italien im Jahre 1904 nur 12 t raffiniertes Natriumnitrat hergestellt. Während der drei Jahre 1896—1898 wurden durchschnittlich jährlich 16015 t, während der fünf Jahre 1900—1904 durchschnittlich jährlich 33690 t Chilesalpeter eingeführt.

Spanien führte nach der Estadistica general del Comercio exterior de España folgende Mengen Chilesalpeter ein. Darin sind auch einige Tausend Kilogramm Ammoniumsulfat einbegriffen, die nicht besonders angeführt werden. Ausfuhr ist nicht angegeben.

Jahr	Einfuhr		Verbrauch	
	kg	Pesetas	100 kg	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1895	26 459 521	7 937 855	264 595	1,46
1896	26 841 585	8 052 476	268 416	1,48
1897	36 614 300	10 252 029	366 144	2,02
1898	38 322 000	10 730 177	383 221	2,09
1899	55 969 656	16 790 807	559 697	3,03

Diese Statistik endigt mit dem Jahre 1899; denn seit 1900 werden Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat, Natriumnitrat, Calciumsuperphosphat, Staßfurter Kalisalze und Thomasschlacke zusammen aufgeführt, so daß man die einzelnen Mengen nicht mehr erkennen kann, auch nicht aus den Herkunftsländern. Es wäre sehr zu wünschen, daß hier wieder eine Trennung vorgenommen würde.

Portugal führte nach Commercio e Navegação 1903 u. 1004 folgende Mengen Natronsalpeter (Azotato de soda) ein. Die ausgeführten Mengen sind so gering, daß sie mit anderen Chemikalien zusammengeworfen sind. Die Mengen sind auf kg und Contos de Reis (1000 Milreis) reduziert.

Jahr	Einfuhr		Verbrauch	
	kg	Contos de Reis	100 kg	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1897	969 600	34	9 696	0,222
1898	917 460	39	9 175	0,201
1899	344 200	16	3 442	0,073
1900	686 400	27	6 864	0,139
1901	228 230	14	2 282	0,044
1902	528 650	31	5 287	0,100
1903	638 992	19	6 390	0,120
1904	223 233	12	2 232	0,041
1905				
1906				
1907				

Dänemark führte nach Danmarks Vareindførsel og -Udførsel folgende Mengen Chilesalpeter zollfrei ein (in Pfunden und Kronen):

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	℔.	1000 Kronen	℔.	Kronen	100 kg	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1898		801	null	null		
1899	10 662 000	800	null	null	53 310	2,21
1900	11 545 305	924	85 800	6900	57 298	2,35
1901	15 198 710	1216	null	null	75 994	3,09
1902	13 296 000	1197	69 250	6200	66 134	2,65
1903	16 426 169	1396	null	null	82 131	3,26
1904	19 492 453	1803	null	null	97 462	3,83
1905	24 177 171	2357	null	null	120 886	4,74
1906						
1907						

Die dänische Handelsstatistik rechnet nach Pfunden zu 0,5 kg.

Während der vorhergehenden Jahre 1891—1895 wurden für 2 620 000 Kronen, während der Jahre 1896 – 1900 für 3 330 000 Kronen Chilesalpeter eingeführt. Die Ausfuhr beschränkt sich auf eine gelegentliche Wiederausfuhr.

Norwegen führte nach Norges officielle Statistik 1901—1905 folgende Mengen Chilesalpeter ein. (Eine Ausfuhr ist in den Berichtsjahren nicht angegeben):

Jahr	Einfuhr		Verbrauch	
	kg	Kronen	100 kg	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1896	687 330	103 100	6873	0,320
1897	56830	8 500	568	0,026
1898	350690	52 600	3 507	0,160
1899	451930	67 800	4519	0,204
1900	730150	109 500	7 302	0,326
1901	866790	130000	8668	0,387
1902	857 870	128700	8579	0,379
1903	812 560	121 900	8126	0,355
1904	1 104 380	198 800	11044	0,477
1905	706780	134 300	7 068	0,302
1906				
1907				

Die Einfuhr kam fast ausschließlich aus Deutschland.

Hier ist eine Zunahme im Verbrauch von Chilesalpeter bis zum Jahre 1904 zu erkennen. Seitdem wird er durch den in Norwegen selbst erzeugten Kalksalpeter verdrängt.

Schweden führte nach Sveriges officiela Statistik folgende Mengen Chilesalpeter ein und aus:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	kg	Kronor	kg	Kronor	100 kg	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1895	9 142 203	1 554 175	200	34	91 420	1,85
1896	12 328 969	2 095 925	3 685	626	123 253	2,48
1897	12 087 222	2 054 828	825	140	120 864	2,40
1898	15 130 121	2 572 121	10000	1700	151 201	2,98
1899	14 694 648	2 498 090	1 613	274	146 930	2,88
1900	13 935 076	2 368 963	1 200	204	139 339	2,71
1901	17 613 651	2 994 321	null	null	176 137	3,40
1902	15 553 081	2 644 024	null	null	155 531	2,99
1903	20 616 403	3 504 789	null	null	206 164	3,94
1904	19 360 796	3 291 335	350	60	193 604	3,68
1905	22 945 983	3 900 817	null	null	229 460	4,33
1906						
1907						

Rußland führte nach der Riga'schen Industriezeitung v. 30. Dez. 1904 und v. 31. Okt. 1906 folgende Mengen Chilesalpeter ein (in Pud und Rubeln). Ausfuhr ist nicht angegeben:

Jahr	Einfuhr		Verbrauch	
	Pud	Rubel	100 kg	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1900				
1901	988 786	1 274 196	161 964	0,142
1902	996 031	1 408 515	163 150	0,141
1903				
1904				
1905				

1 Pud = 16,3805 kg. An dieser Einfuhr ist Deutschland mit folgenden Mengen beteiligt (entnommen aus der Statistik des Deutschen Reiches N. F. 1905 Band 173, Tabelle III B und III C):

Einfuhr von Chilesalpeter nach Rußland:

Jahr	Aus Deutschland				
	Ausfuhr		Durchfuhr		Im ganzen
	100 kg	1000 M.	100 kg	1000 M.	100 kg
1900	18 171	309	16 448	—	34 619
1901	23 867	430	17 390	—	41 257
1902	23 070	427	25 008	—	48 078
1903	19 752	360	29 461	—	49 213
1904	21 280	426	17 453	—	38 733
1905	16 683	350	19 580	—	36 263
1906					
1907					

Wenn man bedenkt, daß der Verbrauch sich hauptsächlich auf die Ostseeprovinzen und Polen beschränkt, so muß man schließen, daß die Landwirtschaft im übrigen Rußland noch auf sehr tiefer Stufe steht.

Rumänien führte nach dem Commerce extérieur de la Roumanie folgende Mengen rohes und gereinigtes Natriumnitrat ein (Ausfuhr ist nicht angegeben):

Jahr	Einfuhr				Verbrauch	
	Chilesalpeter		Gereinigtes $NaNO_3$		von Chilesalpeter 100 kg	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
	kg	Lei	kg	Lei		
1901	690	—	1334	—	7	0,00012
1902	1632	—	4184	—	16	0,00027
1903	1264	—	2568	—	13	0,00020
1904	551	—	437	—	6	0,00009
1905	69	27	182	27	1	0,00001
1906						
1907						

Die rumänische Landwirtschaft scheint noch in der glücklichen Lage zu sein, sich fast ausschließlich auf Stallmist- oder Weide-Düngung verlassen zu können. Aber hier, wie in Rußland, scheinen die Bauernunruhen mit der elenden Lage der Landwirtschaft, die sich in dem geringen Verbrauch von Chilesalpeter ausspricht, in ursächlichem Zusammenhange zu stehen.

Die Vereinigten Staaten führten nach The foreign commerce and navigation of the United States folgende Mengen Chilesalpeter fast ausschließlich aus Chile zollfrei ein (in Tonnen und Dollars):

Jahr	Einfuhr		Verbrauch im Inlande	
	t	Dollars	t	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1891	100 429	2 923 374	—	1,57
1892	109 863	2 976 816	—	—
1893	94 661	3 062 715	—	—
1894	88 079	2 785 048	—	—
1895	124 803	4 124 712	—	—
1896	127 557	3 870 724	—	—
1897	83 331	2 640 389	—	—
1898	125 081	2 729 750	—	—
1899	126 043	2 123 169	122 314	1,63
1900	184 247	4 736 807	180 485	2,36
1901	203 000	5 776 566	197 518	2,55
1902	192 321	5 565 361	—	—
1903	252 084	7 737 405	—	—
1904	293 574	9 259 656	278 412	3,43
1905	282 229	9 683 396	274 619	3,34
1906	373 986	13 117 887	366 358	4,39
1907				
1908				

Unter „Jahr" ist immer das Fiskaljahr verstanden, welches am 30. Juni des Nennjahres endigt.

Die Wiederausfuhr von Chilesalpeter (z. B. nach Japan) ist so geringfügig, daß sie in der obigen Tabelle nicht besonders angeführt ist. In den Jahren, in welchen eine Angabe darüber in der amtlichen Statistik gefunden wurde, ist sie für den „Verbrauch" angerechnet worden.

Ingalls, The Mineral Industry in 1905, New York 1906, gibt abweichende Zahlen aus Commerce and Finance of the United States an, die sich wahrscheinlich auf das Kalenderjahr beziehen, und daher mit dieser Tabelle nicht vereinigt werden konnten. Ingalls' Tabelle mag hier folgen:

Natronsalpeter in den Vereinigten Staaten:

Jahr	Einfuhr		Wiederausfuhr		Verbrauch	
	t	Dollars	t	Dollars	t	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1900	182 108	4 935 520	3139	112 550	178 969	2,34
1901	208 679	5 999 098	2519	101 489	206 160	2,66
1902	205 245	5 996 205	3734	144 650	201 511	2,56
1903	272 947	8 700 806	4488	184 657	268 459	3,36
1904	228 012	9 333 613	6170	279 864	221 839	2,74
1905	321 231	11 206 548	9135	420 613	312 096	3,79
1906	372 222	14 115 000				
1907						

Die Wiederausfuhr fand fast ausschließlich von der Westküste aus (nach Japan hin) statt, die nur $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ der Gesamteinfuhr empfängt. Der Verbrauch findet daher hauptsächlich in den atlantischen und mittleren Staaten statt.

Aus dem geringen Verbrauch von Chilesalpeter darf man schließen, daß in den Vereinigten Staaten die Landwirtschaft noch nicht so intensiv betrieben wird, wie in manchen europäischen Ländern. Bei dem raschen Fortschritt der Vereinigten Staaten auf allen Gebieten ist aber anzunehmen, daß ihr Bedarf an Chilesalpeter oder dessen Ersatzstoffen noch sehr bedeutend wachsen wird.

Japan führte nach der Chem. Ind. **1907**, 398 im Jahre 1905 für 1,3 Millionen Yen Natriumnitrat ein; im Jahre 1906 nur für 531 469 Yen. (Nach einer Berliner Börsennotiz war der Wert von 1 Gold-Yen im August 1907 gleich 2,10 Mark.)

Die Preise für Natronsalpeter am Londoner Markt seit 1854 sind in M. G. Mulhall, Dictionary of Statistics, London 1892, S. 475, angegeben. Seit 1877 sind sie graphisch dargestellt im Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, S. 66 und 1892 S. 378. Spätere Angaben finden sich in Semper und Michels, 1904, und in A. Plagemann, 1905.

Die Deutschen Salpeterwerke vormals Fölsch und Martin in Hamburg berechnen den Verbrauch von Natronsalpeter in Europa wie folgt:[1])

Jahr	Verbrauch in Europa t	Jahr	Verbrauch in Europa t
1894	885 000	1901	1 160 000
1895	913 000	1902	1 042 000
1896	955 000	1903	1 136 000
1897	970 900	1904	1 131 000
1898	1 040 000	1905	1 200 000
1899	1 160 000	1906	1 247 000
1900	1 130 000	1907	

[1]) Chem. Ind. **1904**, 264; **1907**, 243.

Der Weltverbrauch an Natronsalpeter wird in der Chem. Ind. 1905, S. 280 und 1907, S. 286 wie folgt angegeben:

Jahr	Verbrauch von Natronsalpeter auf der ganzen Erde	
	t	Auf den Kopf der Bevölkerung kg
1900	1 334 000	0,88
1901	1 375 000	0,91
1902	1 274 000	0,84
1903	1 426 000	0,94
1904	1 447 000	0,95
1905	1 636 138	1,07
1906	1 730 101	1,12

Die Firma Henry Bath & Son in London hat folgende Tabelle über den Weltverbrauch von Chilesalpeter aufgestellt:

Verbrauch von Chilesalpeter auf der Erde:

Jahr	In Europa	In den Vereinigten Staaten	Im übrigen	Im ganzen	
	t	t	t	t	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1897	979 380	107 200	15 200	1 101 780	0,73
1898	1 050 180	145 000	15 700	1 210 880	0,81
1899	1 163 550	155 000	26 000	1 344 550	0,89
1900	1 139 690	180 000	19 200	1 338 890	0,88
1901	1 162 270	192 000	18 000	1 372 270	0,91
1902	1 018 610	221 000	17 600	1 257 200	0,83
1903	1 139 650	264 000	25 500	1 429 150	0,94
1904	1 112 580	274 000	35 000	1 421 580	0,93
1905	1 192 120	305 000	46 000	1 543 120	1,01
1906	1 241 400	361 900	36 000	1 639 300	1,07
1907					

Die Zahlen für 1906 stehen noch nicht ganz fest. Die angegebenen beruhen auf Schätzungen.

Vergleicht man hiermit die Produktionsziffern, so muß man schließen, daß sich in allen Ländern beträchtliche Vorräte von Natronsalpeter ansammeln. Nachweis in der Chem. Ind. 1907, 243.

Wenn man für jedes Land, welches Natronsalpeter verbraucht, aus der Handelsstatistik und der Bevölkerungsstatistik die Salpetermengen z. B. in Kilogramm berechnet, welche auf den Kopf der Bevölkerungen entfallen, so kann man mit ziemlicher Sicherheit auf ein Jahr im voraus den Mehrbedarf an Chilesalpeter berechnen. Dadurch hat die Vereinigung der chilenischen Salpeterproduzenten ein Mittel an der Hand, um zu berechnen, um wieviel sie die Ausfuhr von Salpeter aus Chile im nächsten Jahre steigern kann, ohne den Preis zu drücken.

Kaliumnitrat.

Vorkommen. Das Kaliumnitrat, auch Kalisalpeter, ostindischer Salpeter oder kurz Salpeter (Engl. saltpeter) genannt, findet sich überall, wo organische stickstoffhaltige Substanzen bei Gegenwart von Kalisalzen in Verwesung übergehen, und wo der gebildete Salpeter nicht durch Regen fortgewaschen wird.

Die Salpetererde von Chile enthält beträchtliche Mengen Kaliumnitrat. Nach A. Plagemann[1]) enthält der Caliche durchschnittlich 25—30 Proz. Natriumnitrat und 3—5 Proz. Kaliumnitrat. Der Gehalt an Kaliumnitrat übersteigt selten 10 Proz. Doch fand Raimundi in einem Caliche aus dem Lagunasbezirk in Tarapacá mehr Kaliumnitrat als Natriumnitrat. Es scheint, daß die Salpetererde Südamerikas nach Norden und nach dem Inlande zu reicher an Kaliumnitrat wird. In Peru wird Kaliumnitrat nahe der Küste reichlich gefunden.[2]) Sehr bedeutende Lager von Kalisalpeter sind bei Tacunga in Peru und bei Cochabamba im Herzen von Bolivia entdeckt worden.

Die wichtigsten Fundstellen des Kalisalpeters liegen in Ostindien. Sie sind zuerst von Lémery in zwei Schriften geschildert worden, die er 1717 der Akademie der Wissenschaften in Paris einreichte.

Auf der Insel Ceylon liegt salpeterhaltige Erde in Felshöhlen, welche vielleicht einst als Wohnungen für Tiere und Menschen gedient haben, und die noch jetzt von zahllosen Fledermäusen bewohnt werden, deren Exkremente den zur Salpeterbildung nötigen Stickstoff liefern. Andere Felshöhlen, wie z. B. diejenigen von Memoora, in porösem Kalkgestein, enthalten gegenwärtig eine dichte Vegetation mit starker Humusbildung. Nach J. Davy[3]) wird der hier entstandene Salpeter durch Kapillarkräfte in die äußeren Schichten des Gesteins geführt, wo das Lösungswasser verdunstet und den Salpeter als Ausblühung zurückläßt. Dieser Salpeterfels von Memoora hat nach J. Davy folgende Zusammensetzung:

Kaliumnitrat	2,4—8 Proz.
Magnesiumnitrat	0,7 Proz.
Magnesiumsulfat	0,2 „
Calciumcarbonat	26,5 „
Unlösliches (Quarz, Feldspat und Glimmer)	60,8 „
Wasser	9,4 „
	100,0 Proz.

[1]) A. Plagemann, Der Chilesalpeter, Berlin 1905, S. 8.
[2]) [illegible], Reseña económica del Peru, Lima 1906, S. 189.
[3]) V, 1, S. 304.

In Bengalen und in der Umgegend von Patna liegen die salpeterführenden Erdschichten frei an der Oberfläche auf einem sehr humusreichen Boden, in welchem lebhafte Salpetergärung stattfindet. Während der trockenen Jahreszeit sammelt sich der Salpeter in der obersten Kruste an. Sorel teilt folgende Analysen solcher Salpetererde mit: I. nach J. Davy aus dem Bezirk von Tirhoot in Bengalen, II. nach Haynes aus der Umgegend von Patree auf der Halbinsel Gutserat.

	I.	II.
Kaliumnitrat	8,3 Proz.	2,26 Proz.
Natriumnitrat	— „	6,32 „
Calciumnitrat	3,7 „	— „
Chlornatrium	0,2 „	14,81 „
Calciumsulfat	0,8 „	1,43 „
Magnesiumsulfat	— „	1,38 „
Calciumcarbonat	35,0 „	
Unlösliches	40,0 „	73,80 „
Wasser u. organische Substanzen	12,0 „	
	100,0 Proz.	100,00 Proz.

Die Salpetererde I zeigt die Beschaffenheit des vom Ganges abgesetzten, ufttrockenen Schlammes.

Auch in Turkestan, Kleinasien (bei Konia), in Ägypten, Ungarn und Spanien findet sich Salpetererde an der Oberfläche. Diese Fundorte sind schon seit langer Zeit, einige davon vielleicht schon seit dem Altertum bekannt.

Im Jahre 1892 wurden Lager von Kalisalpeter im Mashonalande (Südafrika) entdeckt.[1] Bald darauf fand man solche auch im westlichen Transvaal[2]:

In den bei Mabalstadt gelegenen Goldwerken von Cyferfontein, die von der Western Gold Company ausgebeutet werden, findet sich das Gold teilweise in Kohle spärlich eingesprengt. Diese Kohlenlager treten bei Zeerust (nahe bei Mafeking) massiger als Kohlenschiefer auf, die stellenweise Schichten von beträchtlicher Dicke bilden. Sie sind teilweise von Sandstein und Kies dünn überlagert. Vor einigen Jahren wurde bekannt, daß dieser Kohlenschiefer aus gewissen Hügelreihen bei Geecrust salpeterhaltig sei. Der Salpeter findet sich nach neueren Angaben vorzugsweise in den dünnblättrigen Schiefern. Diese Formation ist von außerordentlicher Ausdehnung und zeigt an einigen Stellen Felsen von 100 Fuß Höhe. In den zahlreichen 20—30 Fuß tiefen Klüften findet sich das Kaliumnitrat in fast reinem Zustande auskristallisiert, die Spalten des Gesteins erfüllend. Man darf daraus schließen, daß nicht etwa nur die Oberfläche, sondern das ganze Lager gleich nitrathaltig ist. Muster aus verschiedenen Teilen der Schieferformation zeigten einen zwischen 3—15 Proz. schwankenden Gehalt an Kaliumnitrat.

In den südwestlichen Provinzen Spaniens wurde im 18. Jahrhundert ein Drittel des Bodens nicht bebaut, sondern diente ausschließlich der Salpeterkultur in der Oberfläche der Acker.[3] Der Salpetermergelboden wurde ausgelaugt, der Kalksalpeter mit Holzasche in guten Salpeter (d. i. Kalisalpeter) umgewandelt. Die Erde lieferte 10 Proz. ihres Gewichtes an Salpeter.

Weniger wichtige Vorkommnisse sind folgende: Ganz ähnliche Höhlen wie auf Ceylon existieren an der Küste des Adriatischen Meeres, in Italien

[1] Journal Soc. Chem. Ind. 1892, S. 854.
[2] Chem. Ind. 1895, S. 339.
[3] A. Plagemann, l. c. S. 48.

(Pulo di Moffeta), in den Vereinigten Staaten Nordamerikas (Tennessee, Kentucky, Virginia, am Missouri und am Crookedfluß), in Afrika und auf Teneriffa. In Frankreich wird die natürliche Salpeterbildung in einigen Kreidehöhlen an der Seine, welche von den Anwohnern als Viehställe benutzt werden, und in den Steinbrüchen von Longpont, durch künstliche Behandlung der Dungstoffe befördert. An einigen dieser Höhlen effloresziert der Salpeter aus dem porösen Gestein und wird durch Abkratzen gewonnen. In ähnlicher Weise erscheint Salpeter an allen günstig gelegenen Viehställen an den Wänden (Mauersalpeter). Es kommen jedoch auch Efflorescenzen von Carbonaten und Sulfaten vor, wie man z. B. in Ägypten schon seit dem Altertum beobachtet hat.

Wie Justus v. Liebig anführt, gewann man im Anfang des 19. Jahrhunderts in Frankreich einen großen Teil des zur Fabrikation von Schießpulver erforderlichen Salpeters durch Auslaugen der Fundamente und unteren Teile der abgebrochenen Häuser, die lange Jahre hindurch mit dem Straßenschmutz in Berührung gestanden hatten. Diese Quellen waren aber für den großen Bedarf Napoleons I. so ungenügend, daß er während der Kontinentalsperre, die den ostindischen Salpeter ausschloß, mitunter in arge Verlegenheit geriet.

Seit Einführung des Schießpulvers hatten alle Staaten Europas einen rasch zunehmenden Bedarf an Kalisalpeter. Um das in den unaufhörlichen Kriegen unentbehrliche Schießpulver zu beschaffen, wurden die Salpetersieder im 16., 17. und 18. Jahrhundert nach und nach mit Vollmachten ausgestattet, die sie zu einer Plage aller Hausbesitzer und Grundeigentümer machten.[1])

Ottomar Thiele[2]) hat die Salpeterwirtschaft und Salpeterpolitik früherer Zeit in Europa ausführlich geschildert.

Wahrscheinlich waren es diese unerträglichen Belästigungen durch die privilegierten Salpeterspäher, welche den Anlaß gaben, besondere Salpeterplantagen einzurichten.

Salpeterplantagen. Um den dringenden Bedarf an Salpeter zur Fabrikation von Schießpulver zu decken, entstanden im 17. und 18. Jahrhundert in Ungarn, Deutschland, Schweden, der Schweiz und Spanien besondere Anlagen zur Gewinnung von Salpeter, die den natürlichen Vorkommnissen nachgebildet waren. Man nannte diese Anlagen nach ihrer vorwaltenden Form: Salpetergräben, Salpeterwände, Salpeterschuppen oder allgemein Salpeterplantagen. Man mischte Viehdünger und tierische Abfälle aller Art mit lockerer humusreicher Erde, etwa in abwechselnden Schichten, und befeuchtete diese Haufen in zweckmäßigen Zeitabständen mit Stalljauche oder Regenwasser. Setzte man diesen Haufen noch Holzasche zu, so konnte man nach 2—3 Jahren fertigen Kalisalpeter aus ihnen auslaugen. (Ausführlichere Beschreibungen in Frémy's Encyclopédie V, 1, S. 303—309).

Im Jahre 1747 eröffnete der schwedische Kriegsrat einen Wettbewerb um die beste Methode zur Salpetererzeugung. Im Jahre 1748 erhielten alle Ortschaften in Preußen den Befehl, Salpeterwände zu unterhalten, oder Salpeterschuppen anzulegen. Die Preisaufgabe der Akademie der Wissenschaften: „die billigsten Mittel, sichersten Wege und das rascheste Verfahren zur Hervorbringung reicher Salpeterernten anzugeben," veranlaßte

[1]) A. Plagemann, l. c. S. 48.

[2]) Ottomar Thiele, Salpeterwirtschaft und Salpeterpolitik. Tübingen 1905. H. Laupp. (Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1469).

den Dr. med. Joh. Gottfr. Pietsch in Mansfeld, zwei Schriften über die Erzeugung des Salpeters einzureichen, für welche ihm 1749 der Preis zuerkannt wurde.[1])

Man legte die Salpeterwände in west-östlicher Richtung an, und breitete die salpeterbildenden Mischungen auf der Südseite aus, wo sie durch die Sonne erwärmt werden konnten; während die Nordseite der Mauer, an welcher man den ausblühenden Salpeter ernten wollte, vor völliger Austrocknung durch die Sonnenstrahlen geschützt blieb.

Um eine möglichst große Oberfläche für die Salpeterernte herzustellen, errichtete man auch wohl parallele Wände, die man oben durch Wölbung zusammenschloß. Wenn auch für solche Anlagen die nord-südliche Richtung wohl die zweckmäßigste war, so suchte man sie doch derart aufzustellen, daß sie vor der Auswaschung durch Regenwasser, vor starkem Luftzug und zu großer Erwärmung und Austrocknung durch die Sonnenstrahlen geschützt waren. Man wählte also schattige Höfe oder Bodenvertiefungen ohne Abfluß; aber nie das freie Feld oder Anhöhen. Die Wände wurden mit Urin und anderen gärungsfähigen Flüssigkeiten gehörig feucht erhalten, und gaben in 1—3 Jahren gute Salpetererde. Tiefer als 1 Fuß im Boden wurde kein Salpeter mehr gefunden.

Man baute die Salpeterwände etwa 15—20 Fuß lang, 6—7 Fuß hoch, am Boden 3 Fuß und oben 2 Fuß dick. In diesen Mauern sparte man in Abständen von etwa 1 Fuß voneinander 2 Zoll weite Löcher aus, welche beim Austrocknen der Mauern oft ganz und gar mit Salpeter ausgefüllt wurden. Zweimal im Jahre, im Herbst und im Frühjahr, wurden die Wände abgekratzt und die Löcher ausgeräumt.

Die Salpeterschuppen waren aus leichten Balken und Brettern hergestellte, an beiden Enden offene, mit Stroh gedeckte Hallen von 100—200 Fuß Länge, 48 Fuß Breite und 7 Fuß Höhe. In ihnen wurden fäulnisfähige Substanzen aller Art, wie Pferdemist, Schafmist, Taubenmist, Unrat aus Schlachthäusern, Blut, Aas, Hornspäne, faules Obst, Stroh, Teichschlamm usw. mit lockeren Erden, Gartenerde und ungelöschtem Kalk zu Haufen gemischt. Diese wurden von Zeit zu Zeit umgeschaufelt und mit Urin, Stalljauche oder Mistlake, Küchenspülicht usw. gehörig angefeuchtet. Schon nach zweijährigem Liegen gaben diese Haufen durch Auslaugen eine Salpeterernte.

Um statt des auf diese Weise erhaltenen Kalksalpeters sofort brauchbaren Kalisalpeter zu erzeugen, gab man den Gärhaufen auf je 5 Scheffel Gartenerde einen Scheffel Buchenholzasche zu.

Die Wände der Salpeterschuppen enthielten viele Klappen, die je nach Bedarf geöffnet oder geschlossen werden konnten. Als besonders ergiebig erwies sich der Taubenmist, der ja auch in der Gerberei besonders geschätzt wird.

Ähnlich wie J. G. Pietsch faßt A. Plagemann (l. c. S. 49 u. 54) die Bedingungen für die Erzeugung von Salpeter in folgende Sätze zusammen:

1. Ein lockerer, für Luft und Wasser durchlässiger Boden.
2. Eine mäßige Bodenfeuchtigkeit, die eben hinreicht, um das Austrocknen des Bodens zu verhindern.
3. Das Vorhandensein stickstoffhaltiger organischer Substanzen, die in Verwesung begriffen sind.

[1]) A. Plagemann, l. c. S. 48.

4. Eine Bodentemperatur zwischen 5° C und 55° C, mit der günstigsten Temperatur von 37° C.
5. Eine schwache Alkalinität des Bodens, wie sie durch Gegenwart von Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat oder Pottasche hervorgerufen wird.

Unter diesen Bedingungen findet im Boden eine Salpetersäuregärung statt unter Mitwirkung von Spaltpilzen, deren Lebensgebarung zuerst von Louis Pasteur 1857—1861 im allgemeinen erforscht worden ist. Die hier speziell wirksamen Nitrifikationsbakterien sind durch R. Warrington[1]) 1881 entdeckt und beschrieben worden. A. Plagemann hat die geschichtliche Entwicklung der Ansichten über die Salpeterbildung ausführlich behandelt,[2]) und dort auch die wichtigste neuere Literatur mitgeteilt. Die ältere Literatur über Nitrifikation habe ich in meiner Denkschrift über die Verunreinigung der Gewässer, Berlin 1890, S. 3—7 und 46 angeführt.

Bei ungenügendem Luftzutritt zu den Haufen kann unter Mitwirkung der abbauenden Bakterien das Nitrat zu Nitrit reduziert werden. Wir werden in dem Abschnitt über „Stickstoffdüngung" darauf zurückkommen.

Zum Schluß sei erwähnt, daß Kaliumnitrat, fertig gebildet, sich auch in einigen Pflanzen findet, z. B. in Amarantus Blitum, A. atropurpureus und in A. melancholicus.

Gewinnung des Rohsalpeters. Wenn die Salpetererde genügend Kaliumnitrat und nur wenig Erdnitrat enthält, so wird sie einfach ausgelaugt. Ist aber die Menge des Calciumnitrats oder Magnesiumnitrats zu groß, um sie verloren gehen zu lassen, so vermischt man die Salpetererde vor dem Auslaugen mit Holzasche oder Pottasche, wodurch die Erdnitrate während des Auslaugens in Kaliumnitrat übergehen. So wird die Salpetererde in Bengalen und Gutserat einfach ausgelaugt, wobei das Calciumnitrat verloren geht. Auf Ceylon wird das salpeterhaltige Gestein gröblich zerkleinert, mit Holzasche vermischt und mit Wasser ausgelaugt. Dabei gehen die Erdnitrate in Kaliumnitrat über. Die Lauge wird zuerst durch Sonnenwärme und dann in Pfannen mit Unterfeuer eingedampft.

In den europäischen Salpeterplantagen wird der salpeterführende Humus unter Zusatz von Holzasche methodisch ausgelaugt, um eine gesättigte Salpeterlösung zu erhalten. Sorel führt in Frémy's Encyclopédie 5, 1; S. 310—314 Schloesing's Theorie der besten Einrichtung einer systematischen Auslaugerei an.

Die Rohlauge enthält die Nitrate von Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorkalium, Ammoniaksalze und lösliche organische Stoffe. Um die erstgenannten Nitrate sämtlich in Kaliumnitrat überzuführen, wird die Lauge mit einer gerade hinreichenden Menge Pottasche vermischt („gebrochen"). Dabei gingen die Salpetersieder früher so weit, daß sie Pottaschelauge so lange zusetzten, wie noch ein Niederschlag von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat entstand. Sie führten also das Chlorcalcium und Chlormagnesium überflüssigerweise in Chlorkalium über. Da eine derartige Umsetzung ziemlich teuer war, so benutzten die Salpetersieder zum „Brechen der Lauge" auch wohl das billigere Kaliumsulfat mit etwas Kalk, oder auch Chlorkalium. Das im

[1]) **R. Warrington**, Chemical News 1881, 44, S. 217; Chem. Ind. 1881, S. 420.
[2]) **A. Plagemann**, Der Chilesalpeter. Berlin 1905, S. 44—61.

ganzen etwas rohe Verfahren der Salpetersieder ist in Frémy's Encyclopédie V, 1, S. 315, und auch z. B. in Fischer's Chem. Technologie 1889, S. 470 beschrieben worden. Die geklärte Lauge wurde schließlich eingedampft, während man Chlornatrium ausfischte, und dann der Kristallisation überlassen.

Der Rohsalpeter, der auf diese Weise gewonnen wurde, enthielt noch 10—20 Proz. fremde Salze, namentlich Chlornatrium.

Ivison Macadam teilte im Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, S. 97 folgende Analysen von Kalisalpeter mit, der aus Ostindien in den Handel gekommen war:

	I.	II.
Kaliumnitrat . .	73,24 Proz.	58,42 Proz.
Chlorkalium . .	11,82 „	— „
Chlornatrium . .	8,91 „	39,46 „
Natriumsulfat . .	2,81 „	0,92 „
Unlösliches. . .	0,58 „	0,04 „
Wasser	2,64 „	1,16 „
	100,00 Proz.	100,00 Proz.
Kaligehalt (K_2O) =	41,40 „	26,63 „

Nach dem Kochsalzgehalt zu urteilen, stammte das Muster I aus Bengalen, das Muster II aus Gutserat.

Der ostindische Rohsalpeter mit einem verbürgten Gehalt von 85 Proz. Kaliumnitrat kostete damals £ 16.10/. für die Tonne von 1016 kg.

Der Rohsalpeter von Cochabamba in Bolivia enthielt nach Sacc (Compt. rend. 1884, **99**, S. 84):

Kaliumnitrat	60,70 Proz.
Borax	30,70 „
Chlornatrium und Wasser	kleine Menge
Organische Substanzen .	8,60 Proz.
	100,00 Proz.

Der Rohsalpeter wurde früher auf den Schießpulverfabriken durch Umkristallisieren gereinigt. Man löste ihn in möglichst wenig siedendem Wasser, wobei das Kochsalz größtenteils ungelöst blieb. Beim Erkalten der Lauge kristallisiert das Kaliumnitrat fast vollständig aus. Es schließt um so weniger Mutterlauge ein, je kleiner die Kristalle sind. Deshalb stört man die Kristallisation durch Umrühren, um Salpetermehl zu erhalten („Kaltrühren"), welches sich durch „Decken" fast ganz chlorfrei herstellen läßt.

Der Rohsalpeter von Cochabamba könnte durch das für die Reinigung des Chilesalpeters von Perchlorat angegebene Verfahren vom Borax getrennt werden.

Die Raffinierung des Rohsalpeters in kupfernen Gefäßen ist in Frémy's Encyclopédie V, 1, S. 319—321 und in Upmann, Das Schießpulver, 1874, S. 24 ausführlich beschrieben worden.

Die wirtschaftliche Bedeutung der vielen kleinen Salpeteranlagen, Salpetersiedereien und Raffinieranstalten in den Pulverfabriken ist aber durch die Entdeckung der mächtigen chilenischen Salpeterlager sehr gesunken. In Ungarn gewann man im Jahre 3—4 t Salpeter von 1 ha Salpeterboden. In Schweden erzeugte man 1873 im ganzen 100 t Salpeter. Aus jedem der in der Schweiz für Salpetergewinnung ein-

gerichteten Viehställe zog man nach 3—4 Jahren 25—500 kg Salpeter. Nach Mitteilungen von Professor Gastinel Bey in Cairo waren in Mittel- und Oberägypten 1873 noch 8 Salpeteranlagen in Betrieb, welche jährlich gegen 600 t raffinierten Kalisalpeter lieferten. Diese Mengen verschwinden gegenüber den großen Importen aus Ostindien und Chile und den Mengen des in Fabriken dargestellten Konversionssalpeters.

Konversionssalpeter. In der neueren Zeit, etwa bis zum Jahre 1850, wurde der Bedarf an Kalisalpeter für die Schießpulverfabrikation fast ausschließlich durch Ostindien gedeckt. Als aber während des Krimkrieges 1852—1855 die Nachfrage das Angebot überstieg, begann man in Deutschland damit, den Chilesalpeter fabrikmäßig in Kalisalpeter umzuwandeln. Um diesen Industriezweig haben sich Anthon, Kuhlmann, Waltl und namentlich Wöllner, Grüneberg und Nöllner verdient gemacht. A. Geyger führt in Hofmann's Bericht 1875, S. 203 u. fg. die Literaturnachweise an.

In den ersten Versuchen benutzte man Tangasche, Kalilauge oder Pottasche, wie in den kleinen Salpetersiedereien, wobei Natriumkarbonat als Nebenprodukt abfiel. Dieses Verfahren ist durch A. Geyger l. c. oder kürzer in Fischer's Technologie 1889, S. 473 beschrieben. Diese Umsetzung ist jedoch kostspielig und unvollständig, und daher zugunsten der Umsetzung mit Chlorkalium verlassen worden:

$$NaNO_3 + KCl = NaCl + KNO_3.$$

Diese Umsetzung ist glatt und vollständig; und bei der großen Verschiedenheit der Löslichkeit der hier in Betracht kommenden Salze ist auch ihre Trennung leicht durchzuführen. Die Löslichkeit des Natriumnitrats ist bereits angeführt worden, soll aber zur bequemeren Vergleichung nochmals nach Maumené, Marx und Kopp hierher gesetzt werden. Je ein Gewichtsteil der folgenden Salze braucht für sich allein bei verschiedenen Temperaturen folgende Gewichtsteile Wasser zur Auflösung (aus Frémy's Encyclopédie 5, 1, S. 316 entnommen, nach Poggiale und Anderen vervollständigt):

Temperatur °C	1 kg $NaNO_3$ braucht Wasser kg	1 kg KNO_3 braucht Wasser kg	1 kg KCl braucht Wasser kg	1 kg NaCl braucht Wasser kg	Temperatur °C	1 kg $NaNO_3$ braucht Wasser kg	1 kg KNO_3 braucht Wasser kg	1 kg KCl braucht Wasser kg	1 kg NaCl braucht Wasser kg
—6	1,58	—	—	—	24	—	2,60	—	—
0	1,41	7,5	3,41	2,84	30	1,018	—	—	—
3,2	—	6,21	—	—	35	—	1,82	—	—
5	—	—	—	2,83	40	0,917	—	—	2,73
10	1,273	3,9	3,13	—	45	—	1,34	—	—
11,67	—	3,4	—	—	50	0,833	—	—	2,70
11,8	—	—	2,8	—	50,7	—	1,02	—	—
13,9	—	—	—	2,79	52,4	—	—	2,28	—
15	—	—	2,8	—	59,9	—	—	—	2,69
16	—	4,0	—	—	60	0,763	—	—	2,68
16,9	—	—	—	2,78	65,45	—	0,79	—	—
18	—	3,45	—	—	70	0,703	—	—	2,64
18,5	1,14	—	—	—	79,6	—	—	1,96	—
19,35	—	—	2,8	—	79,7	—	0,59	—	—
20	1,137	—	—	—	80	0,650	—	—	2,61

Temperatur °C	1 kg $NaNO_3$ braucht Wasser kg	1 kg KNO_3 braucht Wasser kg	1 kg KCl braucht Wasser kg	1 kg NaCl braucht Wasser kg
90	0,604	- -	—	2,57
97,7	—	0,424	—	—
100	0,595	—	—	2,53
100,6	—	—	1,68	—
109,7	—	- -	(siedend)	2,47
110	-	—	—	(siedend)
104,5		0,351	—	- -
115,9	- -	0,298	- -	- -
119,4	0,468	(siedend)	-	—
120	0,444	- -	—	- -
122	(siedend)		-	-

Zur Fabrikation von Konversionssalpeter benutzt man Chilesalpeter mit etwa 95 Proz. $NaNO_3$ und Staßfurter Chlorkalium mit etwa 80 Proz. KCl. In einem größeren Kessel von etwa 4000 l Inhalt werden äquivalente Mengen von Natronsalpeter und Chlorkalium aufgelöst, also auf je 85 kg $NaNO_3$ genau 74,5 kg KCl, nach dem Gehalt der Rohmaterialien abgewogen. Doch nimmt man je nach den wechselnden Marktpreisen einen kleinen Überschuß des billigeren Rohmaterials, um eine vollständige Ausnützung des teuerern zu erreichen. So nahm man 1893 einen kleinen Überschuß von $NaNO_3$, um vollständige Zerlegung des KCl zu bewirken.

Anthon löste zuerst das Nitrat auf, fügte dann das Chlorkalium zu und kochte die Lösung, bis sie 1,38—1,41 spez. Gew. zeigte. Sein Salpeter enthielt noch 0,25 Proz. NaCl, und mußte durch Umkristallisieren gereinigt werden. Jetzt löst man zuerst das Chlorkalium auf, bis die Lösung, heiß gemessen, 1,20—1,21 spez. Gew. zeigt; dann wird der Natronsalpeter zugefügt und eingedampft, bis die Lösung 1,50 spez. Gew. hat. Das fortwährend sich abscheidende Kochsalz wird ausgefischt und auf eine geneigte Platte geschüttet, von der die Lauge in den Lösekessel zurückfließt. Sobald die Salpeterlauge 1,50 spez. Gew. erreicht hat, läßt man sie einige Zeit sich klären, wobei das ausfallende Kochsalz die suspendierten Teile mit sich zu Boden reißt und läßt dann die klare Lauge nach den Kristallisiergefäßen abfließen. Diese sind gußeiserne, kupferne oder mit Blei ausgekleidete hölzerne Kästen von etwa 1,5 m Durchmesser oder Seitenlänge mit Rührwerk, welches in der Minute etwa 12 Umdrehungen macht. Hierdurch fällt der Salpeter während des Abkühlens in Form eines feinen Kristallmehls aus, welches durch ein- bis zweimaliges „Decken" mit Wasser von Chloriden befreit wird. Beim Decken mit kaltem Wasser läßt sich KCl schwer, NaCl leichter aus dem Rohsalpeter entfernen. Die Mutterlauge und die Decklauge kehren in den Lösekessel zurück.

An anderen Orten läßt man die heiße Lauge in flachen, eisernen Becken kristallisieren: Rohsalpeter I; dampft die Mutterlauge weiter ein, während man NaCl ausfischt, und läßt die klare Lauge wieder kristallisieren: Rohsalpeter II. Die hiervon ablaufende Mutterlauge geht nach Ausfällung der Kalk- und Magnesiasalze mittels Soda wieder zum Lösen der Rohstoffe in den Betrieb zurück. Nach H. Ost (Techn. Chem. 1890,

S. 1231 wird die Mutterlauge nur alle paar Jahre entfernt, nachdem das darin angereicherte Jod gewonnen worden ist.

Rohsalpeter I und II werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann in siedendem Wasser gelöst und unter „Kaltrühren" umkristallisiert. Einen Apparat dafür beschreibt Verzyl (DRP. 21177 v. 10. Febr. 1882; Chem. Ind. 1883, S. 201). Das Salpetermehl wird mit kaltem Wasser gewaschen, in kupfernen Pfannen mit doppeltem Boden, Dampfheizung und Rührwerk getrocknet, durch Siebe geschlagen und in Holzfässer verpackt.

Der auf diese Weise dargestellte raffinierte Kalisalpeter enthält oft bis zu 1 Proz. Kaliumperchlorat. Da dieses in der Schießpulverfabrikation als lästig erachtet wird, so muß der Salpeter davon befreit werden.

Häußermann[1]) hat auf den Perchloratgehalt des Konversionssalpeters aufmerksam gemacht. Panaotović (Chem.-Ztg. 1894, 1567) fand in den von ihm untersuchten Mustern 0,25 bis über 1 Proz. Kaliumperchlorat. Um dieses zu beseitigen hat Häußermann vorgeschlagen, den Salpeter so lange über freiem Feuer geschmolzen zu erhalten, bis das Perchlorat vollständig zersetzt ist, um dann die Schmelze aus Wasser umzukristallisieren.

Ruer in Hamburg, DRP. 81102 v. 31. Oktober 1894, Kl. 75 [2]) will dieses Verfahren nur dann beibehalten, wenn der Salpeter mehr als 0,8 Proz. Perchlorat enthält. Wenn der Salpeter aber nur geringere Mengen davon, etwa 0,5—0,8 Proz. enthält, so will Ruer die Reinigung auf billigere Weise erreichen: Der unreine Salpeter wird in Wasser gelöst und umkristallisiert. Die möglichst rasch von den Salpeterkristallen getrennte Mutterlauge, die fast die gesamte Menge des vorhandenen Perchlorats enthält („Feinlauge"), wird aber nicht gleich wieder in den Betrieb zurückgenommen, sondern eingedampft. Der Rückstand wird durch längeres Schmelzen von Perchlorat befreit. Er wird in Wasser gelöst und kehrt erst in diesem Zustande wieder in den Betrieb zurück. Dieses Verfahren von Ruer bietet den Vorteil, daß nur etwa 20 Proz. des Rohsalpeters dem unangenehmen und Verlust bringenden Schmelzprozeß unterworfen zu werden brauchen.

Außerdem könnte man auch das in der Oficina Santa Fe seit 1897 übliche Verfahren benutzen. (Siehe S. 30.)

Der Kalisalpeter muß für die Schießpulverfabrikation möglichst chlorfrei sein. Die große Salpeterfabrik von Vorster & Grüneberg in Kalk bei Köln verbürgte um das Jahr 1893 in ihrem Salpeter einen Gehalt von höchstens 0,0067 Proz. Cl (d. i. 0,0111 Proz. NaCl) und 0,005 Proz. Unlöslichem.

Das bei dieser Fabrikation als Nebenprodukt gewonnene Kochsalz wird mit heißer Kochsalzlösung gewaschen, wodurch das noch darin enthaltene KNO_3 in Lösung geht. Wenn die abfließende Decklauge 1,263 spez. Gew. zeigt, so kann man annehmen, daß alles KNO_3 aus dem Kochsalz entfernt ist (Mercklin und Lösekann, DRP. 70094).

Seit 1893 hat man in der Fabrikation von Konversionssalpeter noch einige Verbesserungen angebracht, die aber noch Fabrikgeheimnis sind.

Zwei Muster von feinkörnigem Konversionssalpeter enthielten nach Dr. C. Bischoff in Berlin NW., Werftstraße 20, am 28. August 1902 folgende Mengen[3]):

[1]) Häußermann, Chemiker-Zeitung 1894, S. 1206.

[2]) Chem. Ind. 1895, S. 328.

[3]) Die Veröffentlichung erfolgt mit gütiger Genehmigung des Herrn Freiherrn v. Schleinitz, Direktors der Pulverfabrik Kriewald bei Gleiwitz in Oberschlesien.

	Nr. 16.	Nr. 745.
Kaliumnitrat . .	99,5050 Proz.	99,1800 Proz.
Kaliumperchlorat .	0,3639 „	0,7720 „
Natriumchlorid . .	0,0095 „	0,0125 „
Unlösliches . . .	0,0160 „	0,0100 „
Feuchtigkeit . .	0,1020 „	0,1100 „
	99,9964 Proz.	100,0845 Proz.

Die Stickstoffbestimmung wurde doppelt ausgeführt: nach der Fe-Methode Ulsch. und nach Reich aus 0,5 g durch Glühen mit Quarzpulver. Bei gelindem Glühen zersetzt sich das Perchlorat nicht.

Das Perchlorat wurde nach Freitag bestimmt: durch mäßiges Glühen von 10 und von 20 g Substanz, um das Perchlorat in Chlorid überzuführen.

Chlorat war nicht vorhanden.

Jodüre, Jodate und Perjodate waren selbst nicht in Spuren vorhanden. Minimale Zusätze von SO_2 und sofortiges Ausschütteln mit CS_2 gaben keine Färbung der letzteren.

Die Chloride sind als NaCl berechnet worden.

Sulfate waren nicht zugegen.

Kalk und Magnesia waren in 10 g nicht nachzuweisen.

Freiherr v. Schleinitz hat die Güte gehabt, noch folgende Analysen zur Veröffentlichung mitzuteilen: Die ersten Analysen sind durch Dr. Lorenz und Dr. Ritter in Gleiwitz ausgeführt worden, und zwar Nr. 1 und 2 am 20. August 1902; Nr. 3 und 4 am 20. Oktober 1903. Die neueste Analyse Nr. 5 stammt von R. Hennig in Beuthen O.-S. v. 4. November 1905:

Konversionssalpeter	Lorenz u. Ritter 20. Aug. 1902		Lorenz u. Ritter 20. Oktob. 1903		Hennig 4. Nov. 1905
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Kaliumnitrat . .	99,2248	99,5140	99,6092	99,8792	99,9052
Kaliumperchlorat	0,6230	0,3001	0,0056	kaum Sp.	0,0720
Chlorkalium . .	0,0004	0,0003	Spur	Spur	0,0192
Unlösliches . .	0,0018	0,0050	0,0662	0,0058	0,0036
Feuchtigkeit . .	0,1500	0,1800	0,2290	0,1150	0,0290
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0290

Sulfate, Kalk- und Magnesiasalze waren nicht vorhanden. Das Unlösliche in Nr. 3 bestand fast nur aus Sand.

Die sehr erfreulichen Fortschritte in der Fabrikation sind aus diesen Analysen deutlich zu erkennen, namentlich in der Abnahme des Perchloratgehalts. Es hat sich übrigens herausgestellt, daß letzteres in der Schießpulverfabrikation nicht schädlich wirkt[1].

Untersuchung des Kalisalpeters. Die älteren Verfahrungsweisen zur Prüfung des Salpeters, wie sie in den Schießpulverfabriken üblich waren, sind durch J. Upmann (Das Schießpulver, 1874, S. 12—24) beschrieben worden. Reiner Salpeter erstarrt nach vorsichtigem Schmelzen

[1] Man vergleiche Kolber, Einfluß geringer Mengen Perchlorat im Salpeter auf die Explosion des Schießpulvers. Chem.-Ztg. 1901. 25. 1084.

zu einer weißen Masse, die auf dem Bruche großstrahlig ist. Eine Verunreinigung durch 1,235 Proz. NaCl macht den Bruch schon etwas körnig; eine Beimengung von 1,96 Proz. NaCl verursacht in der Mitte des Salpeters einen Streifen, welcher nicht mehr strahlig und weniger durchsichtig ist; bei 2,6 Proz. NaCl-Gehalt ist strahliges Gefüge nur noch an den Kanten zu bemerken. Ebensolche Veränderungen des Bruches werden auch durch Verunreinigung mit $NaNO_3$ hervorgebracht. Diese Prüfung wurde 1813 durch G. Schwartz in Schweden eingeführt, wo jeder Grundbesitzer verpflichtet war, als Abgabe jährlich eine bestimmte Menge Salpeter an den Staat zu liefern.

Das seit 1823 in Österreich übliche Verfahren von Huß und dessen Löslichkeitstabelle ist in Upmann und Frémy (Encyclop. V, 1, S. 323) beschrieben. Ebenso die Verfahrungsweisen von Riffault, Gay-Lussac, Reich, Persoz, Gossart, Pelouze, Schlösing, Taël und Anthon.

In Frankreich ist seit 1882 das Verfahren von Schlösing üblich, welches seitdem durch Lunge vereinfacht worden ist (Nitrometer).

An die genannten Methoden reihen sich diejenigen, welche A. Morgen in der Chem. Ind. 1893, S. 83—87 eingehend besprochen hat, und endlich die neuesten, welche wir bereits bei der Untersuchung des Natronsalpeters erwähnt haben.

Zur Kaliumbestimmung benutzte man in Spandau lange Zeit die Überchlorsäure $HClO_4$ nach der Formel:

$$KNO_3 + HClO_4 = HNO_3 + KClO_4$$

(Upmann, Das Schießpulver, 1874, S. 23; E. Pfeiffer, Kali-Industrie, 1887, S. 225; W. Wense, Zeitschr. angew. Chem. 1891, S. 691; 1892, S. 233; Chem. Ind. 1892, S. 188; 1893, S. 29 und 107). Gegenwärtig bestimmt man das Kalium wohl überall in Form von Kaliumplatinchlorid.

Eigenschaften des Kaliumnitrats. Das reine KNO_3 hat das Molekulargewicht 101 und enthält 38,61 Proz. Kalium, 13,86 Proz. Stickstoff und 47,53 Proz. Sauerstoff, oder 46,535 Proz. K_2O und 53,465 Proz. N_2O_5. Es kristallisiert in großen farblosen zweigliedrigen Prismen von der Form des Aragonits.[1]) Spez. Gew. 2,058. Es schmilzt bei 329° C. In der Rotglut zersetzt es sich in Nitrit und Sauerstoff. Es hat einen kühlenden, schwach salzigen Geschmack und löst sich in Wasser unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung leicht auf (Berthelot, Thomsen, Mehner). Die Gewichtsmengen Wasser, welche zur Auflösung von 1 Gewichtseinheit Kaliumnitrat erforderlich sind, sind bereits in der Tabelle auf Seite 20 und 79 nach Gay-Lussac, Bunsen und Kirchhof, Riffault und Lepage angeführt worden.

Nach Gay-Lussac und Griffiths lösen 100 kg Wasser folgende Mengen KNO_3:

Temperatur °C	KNO_3 kg	Temperatur °C	KNO_3 kg	Temperatur °C	KNO_3 kg
0	13,32	24,94	38,40	65,45	125,42
5,01	16,72	35,13	54,82	79,72	169,27
11,67	22,23	45,10	74,66	97,66	236,45
17,91	29,31	54,72	97,05	114,5	284,61

[1]) Man vergleiche die Beobachtungen von Frankenheim über die Kristallisation des Kalisalpeters. Durch Raschig mitgeteilt: Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1754.

Ein Teil dieser Löslichkeitstabelle ist bereits in dem einen der beiden Diagramme auf S. 20, Fig. 8 graphisch dargestellt worden.

Nach der früheren Tabelle siedet die gesättigte Lösung bei 115,9° C; nach dieser Tabelle erst bei 118° C.

Paul Fuchs teilt in der Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 911 folgende Tabelle über den Prozentgehalt und die Dichtigkeit von Kaliumnitratlösungen bei 15° C bezogen auf Wasser von 4° C mit:

Prozentgehalt	Dichte	Prozentgehalt	Dichte	Prozentgehalt	Dichte
0	0,9992	8	1,0512	16	1,1061
1	1,0056	9	1,0578	17	1,1134
2	1,0120	10	1,0645	18	1,1207
3	1,0184	11	1,0713	19	1,1279
4	1,0249	12	1,0782	20	1,1352
5	1,0314	13	1,0821	21	1,1428
6	1,0379	14	1,0921		
7	1,0445	15	1,0991		

Die Dichtigkeitsänderung der Kaliumnitratlösung für ± 1° C beträgt

bei 5 Proz. = 0,00058
„ 21 „ = 0,00068

Der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient α der Kaliumnitratlösungen ist

bei 5 Proz. = 0,0005395
„ 21 „ = 0,0005773

Hat man den Gehalt einer Kaliumnitratlösung bei einer anderen Temperatur, als der normalen von 15° C beobachtet, so muß man Korrekturen anbringen, um den Gehalt bei 15° C zu ermitteln. Für Abweichungen bis zu 7° C von der Normaltemperatur von 15° C (also für Temperaturen von 8—22° C) hat P. Fuchs folgende Beträge bei verschiedenen Konzentrationen angegeben:

Prozentgehalt	Bei Abweichungen von 15° C um						
	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°
2	0,085	0,170	0,255	0,340	0,425	0,510	0,595
6	0,090	0,180	0,270	0,360	0,450	0,540	0,630
10	0,095	0,190	0,285	0,380	0,475	0,570	0,665
16	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700
20	0,105	0,210	0,315	0,420	0,525	0,630	0,735

Hat man z. B. bei + 21° C beobachtet, daß eine wässerige Lösung 10,3 Gewichtsprozente KNO_3 enthält, so würden der Temperatur von 15° C hier 10,3 + 0,570 = 10,87 Gewichtsprozente KNO_3 entsprechen.

Eine bei 15° C gesättigte Salpeterlösung enthält 21,07 Proz. KNO_3 und hat die Dichte 1,1441 oder 18,2° Baumé. Die Areometer, mit denen man die Dichte mißt, sind gewöhnlich für 15° C geeicht. Will man diese

Areometer auch für andere Temperaturen benutzen, so kann man die Fuchs'schen Korrekturen anbringen.

Die Löslichkeit des Kaliumnitrats nimmt bei Gegenwart von NaCl zu, weil dann Umsetzungen in die leichter löslichen Salze $NaNO_3$ und KCl stattfinden. Nach Longchamp nehmen 100 g einer bei 18° gesättigten Salpeterlösung, welche 21,63 Proz. KNO_3 enthält, auf Zusatz von 5 g NaCl noch 0,744 g; auf Zusatz von 10 g NaCl noch 1,267 g; und (als Maximum) bei Zusatz von 26,85 g NaCl noch 3,22 g KNO_3 auf.

Anwendungen des Kalisalpeters. Die wichtigste Anwendung ist diejenige zur Fabrikation des Schießpulvers (von J. Upmann 1874 beschrieben, mit sehr ausführlichen Literaturnachweisen), des Sprengpulvers und der Feuerwerkskörper.

In der Metallurgie wird KNO_3 angewendet zur Herstellung:

1. Des schwarzen Flußes: Gemenge aus 1 Teil KNO_3 mit 2 Teilen Weinstein, welches beim Schmelzen in K_2CO_3 und fein verteilte Kohle übergeht. Der schwarze Fluß dient zum Umschmelzen von Metallen, welche während der Operation vor Oxydation geschützt werden müssen, und kann ebensogut auch durch Vermischen von Pottasche mit Ruß hergestellt werden.

2. Des weißen Flußes: Gemenge aus 1 Teil KNO_3 mit 1 Teil Weinstein, welches beim Schmelzen in K_2CO_3 übergeht, welches noch unzersetztes KNO_3 enthält. Der weiße Fluß wird beim oxydierenden Umschmelzen von Metallen benutzt, und kann ebensogut auch durch Vermischen von Pottasche mit etwas KNO_3 hergestellt werden. Gewöhnlich benutzt man statt seiner jetzt eine Mischung aus Salpeter und Soda.

3. Mit Borax vermischt zum Schmelzen der Edelmetalle.

Kleine Mengen werden auch zum Einpökeln von Fleisch benutzt, um ihm die rote Farbe zu erhalten, und in der Landwirtschaft.

Wirtschaftliches über Kalisalpeter. Alle Kriege, die seit dem 16. Jahrhundert in Europa geführt worden sind, nahmen ihren Verlauf und Ausgang unter Anwendung des Schießpulvers. Dadurch hat der Kalisalpeter sehr wesentlich zur Gestaltung unseres heutigen politischen und wirtschaftlichen Systems beigetragen. Die Preise, welche für Kalisalpeter gezahlt worden sind, seit regelmäßige Marktberichte geführt werden, sind aus den Statistiken der einzelnen Länder ersichtlich. Wir werden sie nur für die letzten Jahre anführen.

Bis zum Krimkriege (1853–1856) wurde der Salpeterbedarf der Erde fast ausschließlich durch Ostindien geliefert. Seit dieser Zeit hat Deutschland durch das Staßfurter Chlorkalium als salpeterproduzierendes Land den Vorrang gewonnen.

Für die Konvertierung des Natronsalpeters in Kalisalpeter mit Hilfe von Staßfurter Chlorkalium hat Verfasser nach E. Pfeiffer (Kaliindustrie 1887, S. 479, 438, 103; Chem. Ind. 1893, S. 118) und den Berichten des Verkaufssyndikats der Staßfurter Kaliwerke in Dammer's Technologie Band I, 1893, S. 310, folgende Betriebsübersicht mitgeteilt:

100 kg Kalisalpeter, KNO_3, erfordern:

Natriumnitrat	theoretisch	84,16 $NaNO_3$ (rein)
	„	88,59 Chilesalpeter mit 94 Proz. $NaNO_3$
	praktisch vor 1885:	94 Chilesalpeter (95 Proz.)
	„ seit 1885:	92 „ „ „
	„ „ 1888:	93 „ „ „

Chlorkalium { theoretisch 73,76 KCl (rein)
„ 92,2 Chlorkalium mit 80 Proz. KCl
„ 81,95 „ „ 90 „ „
„ 77,64 „ „ 95 „ „
praktisch 98 Chlorkalium (80 Proz.); seit 1888: 95
„ 87 „ (90 „)
„ 82 „ (95 „)

und geben als Nebenprodukt:

theoretisch 57,72 NaCl (rein)
„ 64,13 Kochsalz mit 90 Proz. NaCl
praktisch 65 kg Abfallsalz.

Mit Hilfe dieser Zahlen ist folgende Tabelle berechnet worden:

Konversionssalpeter.

Jahr	Staßfurter Chlorkalium (80 %) auf der Erde zu Salpeter verbraucht			Konversionssalpeter fabriziert (berechnet)		Natronsalpeter dazu verbraucht (berechnet)			
						Auf der Erde		In Deutschland	
	Menge t	Prozent des Gesamt-Absatzes	Prozent davon in Deutschland	Menge überhaupt t	Menge in Deutschland allein t	Menge t	Proz. des Exports aus Südamerika	Menge t	Proz. des Imports
1878	30653	27,68	60,6	31279	18955	29402	9,04	17818	30,10
1880	27610	28,51	46,1	28173	12988	26483	11,75	12209	22,16
1885	44889	41,85	51,9	45805	23773	42141	9,60	21871	13,96
1886	48707	42,68	59,2	49701	29423	45725	10,10	27069	14,94
1887	45793	35,71	47,8	46728	22336	42986	6,03	20548	10,31
1888	55024	38,54	55,0	57920	31856	53866	6,79	29626	10,92
1889	52422	39,84	50,6	55181	27922	51318	5,42	25967	7,79
1890	47174	35,00	51,8	49657	25722	46181	4,50	23921	6,95
1891	44222	30,82	54,2	46550	25230	43292	4,85	23464	5,93
1892	37854	31,28	53,8	39846	21437	37057	4,61	19936	5,25
1893	32781	24,74	58,4	34506	20158	32091	3,40	18747	4,87
1894	37596	27,64	47,6	39574	18841	36804	3,36	17522	4,33
1895	38983	28,81	46,4	41034	19033	38162	3,09	17701	3,85
1896	36586	25,14	40,8	38511	15697	35816	4,33	14598	3,25
1897	29907	21,01	42,7	31481	13457	29277	2,72	12456	2,67
1898	39692	25,45	36,1	41781	15088	38856	3,00	14032	3,30
1899	38046	23,08	48,5	40047	19434	37245	2,66	18974	3,43
1900	40203	21,41	40,0	42319	16024	39356	2,69	15739	3,24
1901	54215	25,64	51,4	57068	29318	53064	4,17	27266	5,15
1902	40500	21,20	42,7	42641	18203	39656	2,83	16929	3,62
1903	39266	19,02	42,3	41332	17509	38439	2,59	16283	3,48
1904	44513	18,92	41,3	46855	19226	43576	2,94	17880	3,53
1905	44830	17,60	44,3	47189	21974	43886	2,69	20436	3,77
1906	44642	16,07	48,2	46991	22619	43702	2,53	21035	3,54
1907									

Hier machte sich die Einführung des rauchschwachen Schießpulvers im Weltverkehr schon im Jahre 1887 bemerkbar; in Deutschland erst im Jahre 1889.

Statistik des Kalisalpeters. Aus Ostindien, dem wichtigsten Ursprungsland des natürlichen Kalisalpeters, wurden nach dem Statistical Abstract for India **1891**, S. 222; **1905**, 160; der Review of the Trade of India und East-India Trade 1907 folgende Mengen Kalisalpeter (in Cwts. zu 50,8 kg) exportiert:

Jahr	Gesamtexport		Davon gingen nach England	
	Menge Cwts.	Wert £	Menge Cwts.	Wert in 10 Rupien oder £
1876/77	466 218	381 706	191 468	206 576
1877/78	389 002	379 002	224 306	232 861
1878/79	382 405	361 766	254 923	236 230
1879/80	509 372	469 797	167 070	178 760
1880/81	352 995	351 728	131 372	144 996
1881/82	354 860	359 437	164 052	174 928
1882/83	399 565	388 766	153 479	141 925
1883/84	491 668	464 410	200 065	170 325
1884/85	451 917	425 000	225 277	175 700
1885/86	402 174	370 200	177 077	149 436
1886/87	397 572	376 091	177 700	143 479
1887/88	386 396	364 016	204 280	159 630
1888/89	420 503	401 801	191 862	156 616
1889/90	422 229	411 276	151 241	127 581
1890/91	399 690	380 059	133 107	112 423
1891/92	389 185	365 618		
1892/93	443 931	438 940		151 910
1893/94	321 933	338 102		130 879
1894/95	352 985	411 365		130 421
1895/96	421 769	535 946		144 845
1896/97	528 452	572 164	246 338	262 539
1897/98	417 786	398 745	170 597	156 083
1898/99	365 256	232 806	113 819	103 579 = £ 69 053
1899/00	397 385	256 196	103 621	64 282
1900/01	346 388	226 355	100 863	60 922
1901/02	354 401	237 870	93 248	57 910
1902/03	410 622	288 486	120 600	82 405
1903/04	392 114	271 691	113 929	76 938
1904/05	348 741	241 588	85 493	60 184
1905/06	336 429	256 861	69 748	55 806
1906/07				

Bei der Umrechnung sind 10 Rupien Gold = 1 £ gesetzt worden; im Jahre 1898/99 wurde eine Reduktion des Rupienwertes notwendig.

Die Ausfuhr nach England ist aus den Annual Statements of the Trade of the United Kingdom entnommen. Diese Salpetermengen kamen fast ausschließlich aus Bengalen.

Wie beim Chilesalpeter stimmen auch hier die Exportzahlen aus Indien mit den Importzahlen in England nicht überein. Die Haupt-

ursache mag darin liegen, daß die indische Statistik für ein willkürliches Fiskaljahr, die englische aber für das natürliche Kalenderjahr aufgestellt wird. Außerdem mögen Salpeterschiffe auf See verloren gehen. Nach den großen Annual Statements of the Trade of the United Kingdom wurden folgende Mengen Kalisalpeter in England eingeführt nach Cwts. zu 50,8 kg und £:

Import von Kalisalpeter nach Großbritannien:

Jahr	Aus dem Auslande		Aus den britischen Kolonien		Im ganzen	
	Cwts.	£	Cwts.	£	Cwts.	£
1894					289 363	265 564
1895					228 477	213 653
1896	130 206	123 005	210 544	155 479	340 750	278 484
1897	93 283	86 759	236 730	159 940	330 013	246 699
1898	114 206	103 278	148 064	99 947	262 270	203 225
1899	144 259	128 216	104 458	76 269	248 717	204 485
1900	147 248	132 397	104 773	82 668	252 021	215 065
1901	144 541	134 380	95 914	72 224	240 455	206 604
1902	103 988	99 372	122 895	95 780	226 883	195 152
1903	101 699	95 192	106 019	79 395	207 718	174 587
1904	111 629	106 875	118 042	90 463	229 671	197 338
1905	119 697	119 779	62 355	53 905	182 052	173 684
1906	136 163	136 819	87 109	76 270	223 272	213 089

Die Einfuhr aus den britischen Kolonien nach England bedeutet fast ausschließlich Einfuhr aus Ostindien, und zwar zu etwa $^9/_{10}$ aus Bengalen. Es ist ersichtlich, daß die Einfuhr aus Indien zurückgeht, weil der Bedarf an Kalisalpeter in steigendem Maße durch Konversionssalpeter, namentlich aus den großen deutschen Fabriken, gedeckt wird. 1907 war ein Aufstand in Bengalen.

Die Ausfuhr von in England raffiniertem Kalisalpeter aus England zeigt eine leichte Zunahme:

Export von Kalisalpeter aus Großbritannien:

Jahr	Nach dem Auslande		Nach den britischen Kolonien		Im ganzen	
	Cwts.	£	Cwts.	£	Cwts.	£
1896	21 153	24 204	8369	9314	29 522	33 518
1897	19 168	19 528	3836	4071	23 004	23 599
1898	21 326	21 699	5110	5223	26 436	26 922
1899	19 593	20 381	5671	5964	25 264	26 345
1900	18 177	19 260	6501	6976	24 678	26 236
1901	19 260	20 430	6535	6903	25 795	27 333
1902	19 657	21 172	6598	7059	26 255	28 231
1903	26 004	28 089	8764	9436	34 768	37 525
1904	27 526	29 877	7512	8286	35 038	38 163
1905	27 345	33 250	7061	8503	34 406	41 753
1906	27 923	35 989	6869	8733	34 792	44 722

Großbritannien führte hiernach und nach dem Statistical Abstract und den Annual Statements of the Trade of the United Kingdom folgende Mengen Kalisalpeter zollfrei ein und aus (in Cwts. zu 50,8 kg): (Bei der Ausfuhr ist seit 1902 auch die Wiederausfuhr von Kalisalpeter ausländischen oder kolonialen Ursprungs berücksichtigt.)

Jahr	Import		Export		Wiederausfuhr von ausländischem oder kolonialem Kalisalpeter	
	Menge in Cwts.	Wert £	Menge in Cwts.	Wert £	Cwts.	£
1885	324737	273074	38226	31506		
1886	270876	240066	24578	21150		
1887	301048	259566	32856	28924		
1888	351052	298824	42335	35679		
1889	331390	291021	47206	41542		
1890	312767	282669	27727	25023		
1891	278782	251021	26130	28800		
1892	308355	267900	31480	26267		
1893	242568	213874	26520	22028		
1894	289363	265560	35850	40534		
1895	228477	213653	37936	44163		
1896	340750	278484	37662	30553		
1897	330013	246699	23004	23599		
1898	262270	203225	26436	26922		
1899	248717	204485	25264	26345		
1900	252021	215065	24678	26236		
1901	240455	206604	25795	27333		
1902	226883	195152	26255	28231	29866	24709
1903	207718	174587	34768	37525	16425	13826
1904	229671	197338	35038	38163	10324	8598
1905	182052	173684	34406	41753	10520	9624
1906	223272	213089	34792	44722	9046	8523
1907						

Von der Einfuhr kam etwa die Hälfte aus Bengalen; von der anderen Hälfte kam der größte Teil aus Deutschland.

Im Deutschen Reiche ist der Handel in Kalisalpeter zollfrei. Die Handelsbewegung in Kalisalpeter wies seit der Gründung des Reichs folgende Zahlen auf:

Kalisalpeter, roh und gereinigt in t zu 1000 kg:

Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	Jahr	Einfuhr	Ausfuhr
1872	9300	1920	1876	11300	3200
1873	8350	1730	1877	9150	3825
1874	9700	2885	1878	8500	3785
1875	8450	2785	1879	11750	6350

Seit 1880 führen wir nach der Statistik des Deutschen Reichs auch die Werte an, da diese Periode den wirtschaftlich interessanten Übergang zum rauchschwachen Schießpulver zeigt:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge t	Wert in 1000 Mk.	Menge t	Wert in 1000 Mk.
1880	7 286	3 533	4 256	2 129
1881	8 171	3 922	6 734	3 382
1882	3 297	1 484	6 753	3 169
1883	4 345	1 912	6 575	3 024
1884	2 887	1 213	6 840	2 873
1885	1 315	539	4 175	1 712
1886	1 480	592	4 448	1 779
1887	1 629	619	3 124	1 187
1888	1 783	749	4 341	1 823
1889	319	128	8 102	3 241
1890	90	36	10 135	4 054
1891	413	173	9 663	4 058
1892	924	388	8 874	3 727
1893	647	259	9 652	3 668
1894	1 135	454	13 213	5 285
1895	1 005	392	12 928	5 042
1896	1 380	524	11 323	4 303
1897	2 889	1 098	8 986	3 415
1898	1 895	692	10 969	4 004
1899	1 785	652	15 146	5 528
1900	2 047	778	14 744	5 603
1901	1 529	596	13 439	5 241
1902	1 889	755	9 734	3 894
1903	2 163	865	9 671	3 868
1904	2 349	986	10 405	4 370
1905	2 156	927	12 140	5 220
1906	1 918	856	11 564	5 162
1907				

Nach dieser Statistik hat sich das rauchschwache Schießpulver im Jahre 1888 als Erfolg herausgestellt. Dadurch sank der Bedarf an Kalisalpeter auf ein Minimum im Jahre 1890, während gleichzeitig die großen vorhandenen Vorräte an das Ausland abgesetzt wurden.

Nach einer Notiz in Plagemann, l. c. S. 47 belief sich die Erzeugung von Kalisalpeter in Deutschland 1867 auf 3024 t; 1872 auf 5311 t im Durchschnitt der letzten 5 Jahre auf jährlich 3548 t.

Mit Hilfe dieser Statistik und der früheren Tabelle über Konversion salpeter (S. 86) erhält man auch den Verbrauch von Kalisalpeter im Deutschen Reiche:

Verbrauch von Kalisalpeter im Deutschen Reiche.

Jahr	Fabriziert aus Natronsalpeter t	Einfuhr t	Ausfuhr t	Verbrauch im ganzen t	Verbrauch Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1878	18955	8500	3785	23670	0,536
1880	12988	7286	4256	16018	0,355
1885	23773	1315	4175	20913	0,448
1886	29423	1480	4448	26455	0,561
1887	22336	1629	3124	20841	0,438
1888	31856	1783	4341	29298	0,608
1889	27922	319	8102	20139	0,411
1890	25722	90	10135	15677	0,317
1891	25230	413	9663	15980	0,320
1892	21437	924	8874	13487	0,268
1893	20158	647	9652	11153	0,220
1894	18841	1135	13213	6763	0,112
1895	19033	1005	12928	7110	0,137
1896	15697	1380	11323	5754	0,109
1897	13457	2889	8986	7360	0,138
1898	15088	1895	10969	6014	0,111
1899	19434	1785	15146	6073	0,109
1900	16924	2047	14744	4227	0,076
1901	29318	1529	13439	17408	0,306
1902	18203	1889	9734	10358	0,179
1903	17509	2163	9671	10001	0,171
1904	19226	2349	10405	11170	0,188
1905	21974	2156	12140	11990	0,199
1906	22619	1918	11564	12973	0,212
1907					

Frankreich führte nach dem Tableau général du Commerce de la nce 1891, S. 197 und dem Economiste Français folgende Mengen Kalieter ein und aus:

Jahr	Einfuhr Menge t	Einfuhr Wert in 1000 Frcs.	Ausfuhr Menge t	Ausfuhr Wert in 1000 Frcs.
1890	4081	1836	586	292
1891	1600	720	836	410
1892	1606	723	588	290
1893	1357	611	661	328
1894	1336	601	790	386
1895	828	373	537	266
1896	2739	1154	594	258
1897	1390	598	550	241

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge t	Wert in 1000 Frcs.	Menge t	Wert in 1000 Frcs.
1898	1595	686	1262	550
1899	1125	484	1132	497
1900	1977	988	1027	514
1901	874	446	1299	662
1902	1762	898	892	455
1903	1530	781	765	390
1904	2117	1080	684	349
1905	1022	521	508	259
1906				
1907				

Nach Guillet[1]) erzeugte Frankreich während des Jahres 1899 im ganzen 1800 t Kaliumnitrat. Danach verbrauchte Frankreich im Jahre 1899 im ganzen 1793 t Kalisalpeter oder 0,046 kg auf den Kopf der Bevölkerung.

Österreich-Ungarn erzeugte im Jahre 1880 (Entwicklung der Industrie in Österreich 1848—1888, S. 18) 1615 t Kalisalpeter, und führte folgende Mengen davon ein und aus (C. v. Ernst in Wien): Seit 1890 sind die Zahlen der Österreichischen Statistik und der Statistik des auswärtigen Handels des österreichisch-ungarischen Zollgebiets entnommen, und beziehen sich auf gereinigten Kalisalpeter und Natronsalpeter.

Jahr	Menge in 100 kg		Jahr	Menge in 100 kg	
	Einfuhr	Ausfuhr		Einfuhr	Ausfuhr
1860	282	3	1897	749	1201
1870	2821	129	1898	568	1796
1880	2186	32	1899	691	1881
1885	1924	1044	1900	306	1170
1890	—	—	1901	280	1256
1891	230	210	1902	285	1015
1892	212	173	1903	244	1783
1893	232	696	1904	307	1707
1894	352	520	1905	226	3343
1895	280	2241	1906		
1896	612	1597	1907		

Danach verbrauchte Österreich-Ungarn im Jahre 1880 im ganzen 3769 t Kalisalpeter, oder 0,101 kg auf den Kopf der Bevölkerung.

Die Niederlande (Holland) führten nach der Statistiek van den In-, Uit- en Doorvoer folgende Mengen Kalisalpeter ein und aus (in t zu 1000 kg und 1000 Gulden):

[1]) Guillet, Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Paris 1900. Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 910.

hr	Einfuhr				Ausfuhr			
	roh		gereinigt		roh		gereinigt	
	t	1000 fl	t	1000 fl	t	1000 fl	t	1000 fl
00	—	—	1278	511	—	—	1612	645
01	—	—	1422	569	—	—	876	350
02	—	—	766	306	—	—	657	263
03	—	—	733	293	—	—	227	91
04	—	—	1135	454	—	—	442	177
05	536	161	1614	645	5491	1647	890	356
06	642	193	1603	641	2626	788	1464	586
07								

Der Verbrauch ist ohne Kenntnis der inländischen Produktion nicht berechnen. Die Statistik hat bis zum Jahre 1905 keine Trennung ischen Natronsalpeter und Kalisalpeter vorgenommen. Die Unterheidung ist daher nur nach der Herkunft und Bestimmung gemacht worden.

Die Schweiz führte nach der Statistik des Warenverkehrs der hweiz mit dem Auslande folgende Mengen Salpeter ein und aus[1]). (In ıintalen zu 100 kg und Frcs.):

ihr	Einfuhr				Ausfuhr				Verbrauch	
	roh		gereinigt		roh		gereinigt		Im ganzen	Auf den Kopf der Bevölker.
	100 kg	Frcs.	100 kg	Frcs.	100 kg	Frcs.	100 kg	Frcs.	100 kg	kg
04	933	25 657	2516	148 444	2	58	61	7173	3386	0,099
05	1088	29 376	2923	172 457	1	64	56	6543	4011	0,117
06			4280	278 200			98	9847		
07										

Nach der Statistik des Deutschen Reiches, N. F. 1905, Band 172, IA, Seite VI und nach dem Tableau général du commerce de la France hat die Schweiz lgende Mengen Kalisalpeter aus Deutschland und Frankreich empfangen:

Einfuhr von Kalisalpeter nach der Schweiz.

ihr	Aus Deutschland		Aus Frankreich		Verbrauch	
	100 kg	1000 M.	100 kg	1000 Frcs.	100 kg	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
00	2 576	98	229	—	2 805	0,085
01	2 699	105	null	null	2 699	0,081
02	3 162	127	742	—	3 904	0,115
03	2 582	103	283	—	2 833	0,083
04	2 558	107	null	null	2 558	0,075
05	3 129	135	null	null	3 129	0,091
06	3 614	160				
07						

[1]) In der Statistik ist der Chilesalpeter mit anderen Düngstoffen vermischt aufgeführt, daß die angeführten Zahlen als für Kalisalpeter gemeint angesprochen sind.

Im Jahre 1903 gingen 3237 kg Kaliumnitrat aus der Schweiz nach Frankreich. Durchfuhr nach der Schweiz ist hier nicht erwähnt.

Zum Verbrauch ist noch die im Inlande in Salpeterplantagen und Fabriken hergestellte, aber unbekannte Menge hinzuzurechnen.

Italien erzeugte nach der Statistica industriale 1906, I, S. 107 während der fünf Jahre 1893—1898 durchschnittlich jährlich 950 t, während der fünf Jahre 1899—1904 durchschnittlich jährlich 1283 t Kaliumnitrat. In den fünf Jahren 1900—1904 wurden nach derselben Quelle S. 111 durchschnittlich jährlich 268 t Kaliumnitrat eingeführt und 45 t ausgeführt. Der Verbrauch stellte sich demnach während dieser Jahre auf durchschnittlich 1506 t oder auf 0,045 bis 0,046 kg pro Kopf der Bevölkerung.

Im einzelnen führte Italien nach dem Movimento commerciale del Regno d'Italia folgende Mengen Kalisalpeter ein und aus (in Quintalen zu 100 kg und Lire):

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	100 kg	Lire	100 kg	Lire	100 kg	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1899	3643	182 150	188	9 400	13 455	0,042
1900	2401	124 852	575	29 900	14 656	0,045
1901	1975	98 750	407	20 350	14 398	0,044
1902	1476	73 800	508	25 400	13 798	0,042
1903	3791	197 132	692	35 984	15 929	0,049
1904	3758	193 537	73	3 760	16 515	0,050
1905	4217	219 284	202	10 504		0,0
1906						
1907						

Spanien führte nach der Estadistica general del Comercio exterior de España folgende Mengen Kalisalpeter (Nitrato de potasa, salitre) ein. Ausfuhr ist nicht angegeben. Die amerikanische Statistik führt jedoch mitunter eine kleine Einfuhr aus Spanien an.

Jahr	Einfuhr		Verbrauch	
	kg	Pesetas	100 kg	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1895	1 185 216	651 869	11 852	0,065
1896	967 263	531 993	9 673	0,053
1897	1 091 675	655 005	10 917	0,059
1898	1 001 872	601 123	10 019	0,055
1899	886 787	532 072	8 868	0,047
1900	765 848	459 509	7 658	0,041
1901	980 613	588 368	9 806	0,052
1902	1 043 774	626 264	10 438	0,055
1903	892 591	535 554	8 926	0,046
1904	636 172	381 703	6 362	0,033
1905	573 843	344 306	5 738	0,029
1906				
1907				

Dem berechneten Verbrauch ist jedoch noch die inländische Produk- ı zuzufügen. Auf der regenarmen Hochebene von La Mancha und ı südwestlich davon gelegenen Landstrichen enthält der Erdboden be- :htliche Mengen Calciumnitrat, welches durch Auslaugen und Umsetzen : Pottasche als Kalisalpeter gewonnen wird. Nur gelegentlich werden ine Mengen davon ausgeführt.

Portugal führte nach Commercio e Navegação 1903 folgende Mengen lisalpeter (Azotato de potassa) ein. Ausfuhrmengen sind nicht ange- ıen. Die Zahlen sind auf kg und Contos de Reis (1000 Milreis) ürzt:

Jahr	Einfuhr		Verbrauch	
	kg	Contos de Reis	100 kg	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1897	368 390	38	3 684	0,084
1898	667 810	73	6 678	0,147
1899	799 080	89	7 991	0,169
1900	691 240	75	6 912	0,141
1901	500 450	61	5 005	0,097
1902	369 030	40	3 690	0,070
1903	779 517	84	7 795	0,146
1904	905 960	99	9 060	0,166
1905				
1906				
1907				

Dänemark führte nach Danmarks Vareindførsel og -Udførsel folgende ngen Kalisalpeter unter einem kleinen Zoll ein und aus (in Pfunden i Kronen):

hr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	M.	Kronen	M.	Kronen	100 kg	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
99	1 527 000		2 000		7 625	0,316
00	1 336 142		8 448		6 638	0,272
01	1 477 074		29 550		7 238	0,293
02	1 679 913		3 483		8 382	0,336
03	1 557 948		9 246		7 744	0,307
04	1 756 180		48 258		8 540	0,335
05	1 545 653		37 545		7 541	0,293
06						
07						

Der berechnete Verbrauch muß aber noch um die Produktion im ande vergrößert werden. Von dieser wurde nichts ausgeführt. Die an- ebenen Mengen der Ausfuhr sind Wiederausfuhr.

Norwegen führte nach Norges officielle Statistik folgende Mengen Salpeter (almindelig) ein, worunter man wohl hauptsächlich Kalisalpeter (und vielleicht eine kleine Menge von raffiniertem Natriumnitrat und Ammoniumnitrat) verstehen darf:

Jahr	Einfuhr		Verbrauch	
	kg	Kronen	100 kg	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1896	307 560	86 100	3076	0,143
1897	276 940	74 800	2769	0,127
1898	477 090	128 800	4771	0,217
1899	277 870	75 000	2779	0,123
1900	356 350	96 200	3564	0,160
1901	207 990	56 200	2080	0,092
1902	314 690	85 000	3147	0,140
1903	245 180	71 100	2452	0,107
1904	321 390	93 200	3214	0,139
1905	1 048 460	304 100	10485	0,449
1906				
1907				

Eine Ausfuhr von Kalisalpeter ist nicht angegeben. Dagegen erscheint in der Ausfuhrstatistik von 1905 zum ersten Male der Kalksalpeter, dessen Menge wir später anführen werden.

Schweden führte nach Sveriges officiela Statistik folgende Mengen Kalisalpeter ein und aus:

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	kg	Kronor	kg	Kronor	100 kg	Auf den Kopf d.Bevölkerung kg
1895	245 925	100 829	2917	1196	2430	0,049
1896	188 985	77 484	400	164	1886	0,037
1897	443 570	177 428	8	3	4436	0,088
1898	288 742	115 497	null	null	2887	0,057
1899	311 714	124 686	null	null	3117	0,061
1900	309 748	123 899	null	null	3097	0,060
1901	234 213	93 685	null	null	2342	0,045
1902	1 516 005	606 402	null	null	15160	0,291
1903	373 084	149 234	2145	858	3709	0,071
1904	414 751	165 900	1450	580	4133	0,079
1905	236 922	94 769	1403	561	2355	0,044
1906						
1907						

Der berechnete Verbrauch muß aber noch um die inländische Produktion vergrößert werden. Im Jahre 1902 hat sich aus Gründen, die sich der öffentlichen Kenntnis entziehen, ein plötzlicher Mehrbedarf an Kali-

salpeter herausgestellt. Man wollte damals mit den Norwegern „schwedisch" reden, und brauchte dazu Salpeter.

Rußland erzeugte 1879 (Chem. Ind. 1882, S. 64) in 48 Salpetersiedereien 59744 Pud (zu 16,38 kg) Kalisalpeter im Werte von 389755 Rubel.

Aus Deutschland wurden folgende Mengen Kalisalpeter eingeführt (entnommen aus der Statistik des Deutschen Reiches, N. F. 1905, Band 173, Tabelle IIIB und IIIC):

Einfuhr von Kalisalpeter nach Rußland:

Jahr	Ausfuhr aus Deutschland		Verbrauch	
	100 kg	1000 M.	100 kg	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1900	2890	110	2890	0,002
1901	1608	63	1608	0,001
1902	2511	100	2511	0,002
1903	2294	92	2294	0,002
1904	2554	107	2554	0,002
1905	1836	79	1836	0,001
1906				
1907				

Die Durchfuhr durch Deutschland ist so gering, daß sie nicht besonders erwähnt wird. Die übrigen Einfuhren mögen sich mit den Ausfuhren nach der Türkei und Persien usw. ausgleichen. Der hier angegebene Verbrauch muß aber noch um die inländische Produktion vergrößert werden. Trotzdem scheint der Verbrauch so gering zu sein, daß er für die Weltwirtschaft nicht ins Gewicht fällt.

Rumänien führte nach Commerce extérieur de la Roumanie folgende Mengen von rohem Kalisalpeter (Saliträ) und von gereinigtem Kaliumnitrat (Azotat de potasă) ein (Ausfuhr ist nicht angegeben):

Jahr	Einfuhr				Verbrauch	
	von Saliträ		von Azotat de potasă			Auf den Kopf d. Bevölkerung
	kg	Leï	kg	Leï	100 kg	kg
1901	21035	—	17	—	211	0,0035
1902	51908	—	210	—	521	0,0087
1903	83950	—	25941	—	1090	0,0179
1904	168456	—	129	—	1686	0,0268
1905	112256	67354	464	255	1127	0,0176
1906						
1907						

Bulgarien führte nach der Statistique du commerce de la Principauté de Bulgarie avec les pays étrangers, Sofia 1906, folgende Mengen Salpeter aller Art ein (da die Einfuhr hauptsächlich aus Österreich-Ungarn

und Deutschland erfolgte, so darf man sie als Kalisalpeter ansprechen). Ausfuhr ist nicht angegeben:

Jahr	Einfuhr		Verbrauch	
	kg	Frcs.	100 kg	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1901	52 171	27 993	522	0,014
1902	37 808	21 495	378	0,010
1903	53 937	29 095	539	0,014
1904	104 233	59 773	1042	0,027
1905	142 903	82 095	1429	0,038
1906				
1907				

Man sieht, daß Bulgarien auf den Kopf der Bevölkerung im Jahre 1904 ungefähr ebensoviel Salpeter verbrauchte, wie Rumänien; 1905 aber mehr als doppelt so viel. In den Bergen und Dörfern Macedoniens ist seit einigen Jahren eine lebhafte Nachfrage nach Schießpulver vorhanden.

Griechenland führte nach dem Commerce de la Grèce folgende Mengen Salpeter, hauptsächlich aus Deutschland, aber auch aus Italien, England und Frankreich ein, so daß man die Hauptmenge wohl als Kalisalpeter betrachten darf (in Okádes und Drachmen oder Francs). Ausfuhr ist nicht angegeben.

Jahr	Einfuhr		Verbrauch	
	Oka	Frcs.	100 kg	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1901	54 059	32 915	676	0,028
1902	111 516	66 910	1394	0,057
1903	133 399	80 039	1667	0,068
1904	495 728	297 436	6197	0,250
1905				
1906				
1907				

Eine Oka wird zu 1 1/4 kg angegeben. Man sieht, daß der Verbrauch von Kalisalpeter im Jahre 1904 auf nahe das Vierfache des Vorjahres stieg.

Die Türkei deckt ihren Bedarf an Salpeter aus den Siedereien zu Konia in Kleinasien (H. Grüneberg, Chem. Ind. **1882**, S. 222).

China führte 1891 ein: 2085 Pikuls Salpeter im Werte von 20847 Haikun Taëls; 1905 über Shanghai 8937 Pikuls im Werte von 78644 H.-T.; 1906: 4995 Pikuls im Werte von 39210 H.-T.; außerdem über Hankau 1905: 1200 Pik. (= 11000 H.-T.); 1906: 2900 Pik. (= 23000 H.-T.). Chem. Ind. **1907**, 463; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1794. (1 Pikul = 60,478 kg; 1 Haikun Taël = 5 Mk.).

Die Vereinigten Staaten von Amerika (d. h. Nordamerika) führten nach The foreign commerce and navigation of the United States folgende Mengen Kalisalpeter zollfrei ein und aus (in englischen Pfunden und Dollars):

ihr	Einfuhr				Ausfuhr	
	Kalisalpeter, roh		Kalisalpeter, gereinigt			
	Pfunde	Dollars	Pfunde	Dollars	Pfunde	Dollars
91	8 930 546	277 768	—	—	—	—
92	14 254 514	435 839	—	—	—	—
93	16 560 599	465 660	—	—	—	—
94	9 671 217	251 418	—	—	—	—
95	8 735 290	245 552	—	—	—	—
96	14 758 974	389 524	—	—	—	—
97	19 719 876	408 761	—	—	—	—
98	12 920 986	270 291	491 395	19 274	—	—
99	19 985 505	409 818	486 058	20 588	—	—
00	10 332 836	269 739	—	—	947	40
01	11 361 163	288 897	430 418	18 433	—	—
02	9 387 979	264 430	207 677	8 784	16 200	350
03	11 790 415	318 515	211 406	9 621	888 252	31 950
04	13 518 301	366 526	315 172	13 643	686 727	23 456
05	13 260 846	368 887	444 143	20 980	1 392 587	44 688
06	12 492 556	406 463	154 277	8 080	2 230 999	73 354
07	12 886 950	400 200				
08						

2240 englische Pfunde (lbs.) bilden eine englische Tonne zu 1016 kg.

Während der rohe Kalisalpeter zollfrei eingeht, hat der gereinigte ien Einfuhrzoll von $^1/_2$ Cent für das Pfund zu tragen.

Die Einfuhr des rohen Kalisalpeters stammte fast ausschließlich aus tindien; mitunter kam eine kleine Menge aus Peru und aus Spanien; : Einfuhr des raffinierten Kalisalpeters kam größtenteils aus Deutschland. e Ausfuhr ging meistens nach Japan. Der Verbrauch läßt sich nicht nitteln, da die inländische Produktion nicht bekannt ist.

Kanada führte nach Trade and Navigation of the Dominion of nada und nach W. R. Ingalls, The mineral Industry, NewYork 1906, gende Mengen Kalisalpeter ein (in t zu 1000 kg):

Jahr	t	Jahr	t
1896	598	1901	581
1897	456	1902	690
1898	627	1903	916
1899	930	1904	898
1900	602	1905	1048

Japan führte nach der Chem. Ind. 1907, 405 folgende Mengen Salpeter er Kobe ein (in Kin und Yen):

118308

Jahr	Kin	Yen	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1904			
1905	65 075	7 381	0,0008
1906	94 690	10 390	0,0020
1907			

1 Kin = 601 Gramm; 1 Gold-Yen hatte nach einer Berliner Börsennotiz vom August 1907 den Wert von 2,10 Mark.

Australien führte nach Trade and Customs Returns of the Commonwealth of Australia 1904 während der fünf Jahre 1900—1904 jährlich durchschnittlich 330 t Kaliumnitrat ein.

Übersicht des Kalisalpeters nach Schätzung.

Jahr	Salpeter in t zu 1000 kg	Vereinigte Staaten von Amerika	Europa	Erde
1880	Chilesalpeter konvertiert . . .	1 908	24 575	26 483
	Konversionssalpeter fabriziert .	2 030	26 143	28 173
	Kalisalpeter aus Ostindien . .	. . . . .	. . . . .	25 468
	Kalisalpeter im ganzen	. . . . .	. . . . .	53 641
1890	Chilesalpeter konvertiert . . .	3 018	43 163	46 181
	Konversionssalpeter fabriziert .	3 245	46 412	49 657
	Kalisalpeter aus Ostindien . .	. . . . .	. . . . .	21 111
	Kalisalpeter im ganzen	. . . . .	. . . . .	70 768
1900	Chilesalpeter konvertiert . . .			40 000
	Konversionssalpeter fabriziert .			46 640
	Kalisalpeter aus Ostindien . .	. . . . .	. . . . .	19 985
	Kalisalpeter im ganzen	. . . . .	. . . . .	66 625

Hiernach stellt sich der Verbrauch von Kalisalpeter auf der Erde angenähert wie folgt:

Um das Jahr	1890	1900
Produktion aller Länder . .	70768 t	66625 t
Einfuhr	55 200 „	60000 „
Ausfuhr	55 200 „	60000 „
Verbrauch aller Länder . .	70768 „	66625 „
Menschenzahl auf der Erde .	1480 Mill.	1500 Mill.
Verbrauch pro Kopf . . .	0,048 kg	0,044 kg

Seit der Übergangszeit 1888—1893 hat die Produktion und der Verbrauch von Kalisalpeter bedeutend abgenommen. Denn sowie man nach Einführung des rauchschwachen Schießpulvers die Überzeugung gewonnen hatte, daß es sich bewährt, und daß eine Rückkehr zum Schwarzpulver ausgeschlossen ist, öffneten die Regierungen 1892 ihre Salpetermagazine und brachten dadurch so große Mengen Kalisalpeter und auch Schwarzpulverbestände an den Markt, daß die Fabrikation des letzteren auf das äußerste eingeschränkt werden mußte. Die statistischen Angaben darüber sind in der Chem. Ind. 1894 S. 223 zusammengestellt. Gegenwärtig wird Kalisalpeter hauptsächlich nur noch zur Fabrikation von Jagdpulver und von Sprengpulver (auch Raketen- und Feuerwerkskörpern) verwendet.

Calciumnitrat.

Vorkommen. Kleine Mengen Calciumnitrat kommen neben Magnesiumnitrat in den meisten der natürlichen Salpetererden vor. Im Caliche von Chile ist die Menge so gering, daß sie vernachlässigt wird. In den meisten natürlichen Salpetererden, die zur Gewinnung von Kalisalpeter ausgebeutet werden, ist aber gewöhnlich soviel Calciumnitrat vorhanden, daß die Auslaugung von vornherein unter Zusatz von Pottasche (Holzasche) vorgenommen wird, oder daß die Salpeterlauge nachträglich durch Zusatz von Pottasche oder Kaliumsulfat oder Chlorkalium „gebrochen" wird.

Das Vorkommen von Kalksalpeter in der Ackererde der südwestlichen Provinzen Spaniens haben wir bereits im Abschnitt über Kalisalpeter erwähnt (S. 74 u. 95). Er wurde dort früher durch Auslaugen der Ackererde gewonnen, aber durch Zumischung von Holzasche sofort in Kalisalpeter übergeführt. Von diesem lieferte die Erde 10 Proz. ihres Gewichts.

Vorherrschend findet sich Kalksalpeter in reichlichen Mengen in einigen Höhlen von Venezuela, mit Kalkphosphaten vermischt. Nach Muntz und Marcano (Compt rend. 1880, **108**, S. 900; Journ. Soc. Chem. Ind. **1889**, S. 627) enthält die Salpetererde vom Boden dieser Höhlen 4—30 Proz. Calciumnitrat und 5—60 Proz. Calciumphosphat. Diese Salpeterlager haben sich offenbar aus den Überresten, namentlich den Knochen, urweltlicher Tiere gebildet. Man fand Gebilde in der Form von Säugetierknochen, die aber bei Berührung zu Staub zerfielen.

Die venezolanischen Salpeterlager, die stellenweise bis zu 10 m dick sind, bilden einen vorzüglichen Dünger, doch könnten sie auch auf Salpeter verarbeitet werden.

Nach Shepard (Treatise on Min. II) hat der in einigen Kalksteinhöhlen von Kentucky als Efflorescenz gefundene Kalksalpeter die Zusammensetzung $CaN_2O_6 + H_2O$.

Gewinnung. Über die Gewinnung von Ammoniak aus Torf ist bereits eine sehr umfangreiche Literatur vorhanden, auf die wir noch zurückkommen werden. Kürzlich haben aber A. Müntz und E. Laine[1]) vorgeschlagen, die Torfmoore zur Salpetergewinnung nutzbar zu machen. Sie haben beobachtet, daß der Torf ein außerordentlich günstiger Nährboden für die nitrifizierenden Bakterien ist, welche die dort vorhandenen Am-

[1]) L'Utilisation des tourbières pour la production intensive des nitrates. Comptes rendus **142**, Nr. 23, p. 1240. Bredemann, „Umschau", 1906, S. 834.

moniaksalze in Nitrate verwandeln. Wenn sie lockeren Torf zur Bindung der freien Säuren mit etwas Kalk versetzten und langsam eine 0,75 proz. Lösung von Ammoniumsulfat hindurchrieseln ließen, so erhielten sie in kurzer Zeit eine etwa 1 proz. Nitratlösung. Während die Salpetergruben der früheren Jahrhunderte aus 1 cbm Erde in 2 Jahren etwa 5 kg Rohsalpeter lieferten, gewannen Müntz und Lainé aus 1 cbm Torf schon in 24 Stunden 6,55 kg Nitrat.

Der Torf bildet demnach ein Mittel, um unbegrenzte Mengen Ammoniaksalze in Nitrate überzuführen.

Es mag hier erwähnt werden, daß M. Reich in Szczakowa 1907 ein österreichisches Patent angemeldet hat, um Calciumnitrat aus den Endlaugen der Ammoniaksodafabrik darzustellen, und um dadurch zugleich die Wiedergewinnung des Chlornatriums lohnend zu machen.

Das Calciumnitrat hat erst in jüngster Zeit wirtschaftliche Bedeutung dadurch gewonnen, daß es nach dem Verfahren von Birkeland und Eyde künstlich dargestellt wird. Wir werden auf dieses Verfahren, welches von Norwegen ausgeht, ausführlich zurückkommen.

Nach einer Mitteilung in der „Chemiker-Zeitung“ [1]) soll sogar der Maharadschah von Kaschmir beabsichtigen, jährlich 1000 t Kalksalpeter nach dem genannten Verfahren zu erzeugen.

[1]) Chem. Ind. 1907, S. 94.

Ammoniumnitrat.

Vorkommen und Bildung. Ammoniumnitrat findet sich neben Ammoniumcarbonat und Ammoniumsulfat in sehr geringen Mengen in der Atmosphäre, aus der es durch Regen und Schnee in die offenen Gewässer und den Erdboden übergeht.

Die umfassendsten Untersuchungen über den Gehalt der atmosphärischen Luft an Ammoniak in seinen verschiedenen Formen, und an Nitrat und Nitrit, verdanken wir dem ersten Oberinspektor der chemischen Fabriken Englands: Dr. Angus Smith,[1]) der die früheren seinen eigenen Beobachtungen gegenüberstellt.

Ad. Bobierre[2]) hat im Jahre 1863 in Nantes das Regenwasser in 47 m Höhe und am Erdboden aufgefangen und darin den Gehalt an Salpetersäure, Ammoniak (nach der Methode von Boussingault) und an Chlor ermittelt.

In 1 cbm Regenwasser wurden in Nantes 1863 folgende Mengen Ammoniak, Salpetersäure und Chlornatrium gefunden:

Monate in 1863	Gramm Ammoniak		Gramm Salpetersäure		Gramm Chlornatrium	
	In 47 m Höhe	Unten	In 47 m Höhe	Unten	In 47 m Höhe	Unten
Januar	5,225	6,398	5,790	3,200	14,10	8,40
Februar	4,610	5,900	—	—	15,10	10
März	1,880	8,620	7,115	5,980	16,10	11,90
April	1,840	6,680	2,309	1,813	7,30	9,20
Mai	0,747	4,642	3,501	1,998	5	9,40
Juni	2,222	3,970	13,218	10,237	15	17,40
Juli	0,272	2,700	—	—	—	—
August	0,257	2,112	15,520	16,000	14,80	19,30
September	1,432	5,512	9,999	5,720	11,20	14,80
Oktober	1,688	4,289	4,989	3,198	12	9
November	0,593	4,480	6,278	5,574	22,80	26,10
Dezember	3,178	15,665	4,890	3,100	21,60	16,30
Jahresdurchschnitt .	1,997	5,939	7,360	5,682	14,09	13,80

[1]) Dr. R. Angus Smith, Air and Rain, London 1872, Longmans Green & Co. S. 266 bis 442. Dieses wertvolle Quellenwerk ist seit vielen Jahren vergriffen.

[2]) Ad. Bobierre, Comptes rend. 1864, p. 755.

Aus dieser Tabelle ist bereits ersichtlich, daß das Ammoniak aus Fäulnis- oder Verwesungsprozessen an der Erdoberfläche herstammt, und daß es während der heißen Monate durch Oxydation in Salpetersäure, d. h. in Nitrate, übergeht. Der höhere Gehalt an Chloriden im Winter wird durch den Mehrverbrauch von Steinkohle verursacht, bei deren Verbrennung stets Chloride verdampfen. Die atmosphärische Luft ist schon in 47 m Höhe sehr viel reiner und daher gesünder, als nahe der Erdoberfläche.

In den folgenden Tabellen wird das unorganische Ammoniak — als Endprodukt der Verwesung organischer Substanzen — unterschieden von den stickstoffhaltigen organischen Stoffen, die noch nicht vollständig verwest sind, aber durch Destillation mit Kalilauge und etwas Kaliumpermanganat Ammoniak liefern („Albuminoid Ammonia").

Angus Smith führt eine große Zahl vergleichender Beobachtungen an, wobei er die Menge der fremden Substanzen im Regenwasser von Valentia in Irland als Einheit setzt. Die absoluten Mengen sind ausgedrückt in Millionsteln oder in Grammen im cbm Regenwasser. Wir vereinigen die drei hier interessierenden Tabellen zu einer Tafel.

1 cbm Regenwasser enthielt durchschnittlich:

Ort	Eiweiß-Ammoniak		Ammoniak		Salpetersäure	
	Gramm	Proportion	Gramm	Proportion	Gramm	Proportion
Valentia in Irland	0,034	1	0,180	1	0,370	1
Schottland, Inlandfelder	0,039	1,15	0,532	2,96	0,305	0,83
„ Westküste, unbebaut	0,105	3,09	0,484	2,69	0,372	1,01
„ Ostküste, unbebaut	0,106	3,10	0,992	5,51	0,476	1,29
„ Seeküste im Mittel	0,105	3,11	0,738	4,10	0,424	1,15
„ Städte (ohne Glasgow)	0,212	6,23	3,820	21,22	1,164	3,14
England, Inlandfelder	0,109	3,21	1,070	5,94	0,749	2,02
„ Seeküste, unbebaut	(0,400)	(11,76)	1,900	10,55	0,371	1,00
„ Städte	0,214	6,29	5,160	28,67	0,863	2,33
Runcorn (-Widnes)	0,190	5,59	4,630	25,72	0,278	0,75
Liverpool	0,159	4,67	5,380	29,89	0,582	1,57
London 1869	0,205	6,03	3,450	19,17	0,840	2,27
Manchester 1869	0,217	6,38	6,360	35,33	0,886	2,39
„ 1870	0,285	8,38	6,578	36,54	1,179	3,19
„ Mittel	0,251	7,38	6,469	35,94	1,032	2,79
St. Helens	0,230	6,76	4,560	25,33	1,413	3,82
Glasgow	0,300	8,82	9,100	50,55	2,436	6,72
Deutschland (Darmstadt)	0,122	3,59	1,910	10,61	2,890	7,81

Aus dieser Tabelle ist der Einfluß des Sonnenscheins auf die Salpeterbildung deutlich zu erkennen. Glasgow hat nur wenige Tage im Jahre Sonnenschein, sondern fast beständig Regen, der nur im Winter durch Schnee abgelöst wird. Das Regenwasser von Glasgow hat den höchsten Gehalt an Ammoniak, von dem nur etwa $^1/_4$ in Nitrat übergeführt wird. In unserem sonnigen Deutschland (Darmstadt, Gießen, Heidelberg) dagegen geht das Ammoniak rasch in Nitrat über, so daß unser Regen den höchsten Gehalt an Nitrat aufweist.

Jede dieser Zahlen ist der Durchschnitt aus einer großen Zahl von Einzelbestimmungen, die Angus Smith nach Ort und Zeit mit allen näheren Umständen anführt.[1])

In 1 cbm Regenwasser von London wurden während des Jahres 1870 an 20 bis 29 Plätzen durchschnittlich folgende Mengen in Grammen gefunden:

London 1870	Durchschnitt jedes Bezirks		Mittel
	Kleinste Zahlen	Größte Zahlen	g
Eiweiß-Ammoniak	0,20	0,35	0,326
Ammoniak . . .	6,50	39,80	10,570
Salpetersäure . .	2,195	18,872	8,121

Auch hiernach war nur ein kleiner Teil des Ammoniaks in Salpetersäure übergeführt. Denn 17 g Ammoniak (NH_3) geben durch Oxydation 63 g Salpetersäure (HNO_3), also beinahe viermal so viel an Gewicht. London leidet also auch unter Mangel an Sonnenschein.

Nach Ochsenius[2]) enthielt der zu Wasser verdichtete Nebel von Paris 137,85 mg Ammoniak im Liter (137,85 g NH_3 im cbm).

Von neueren Arbeiten sind zu nennen: Knipscheer, Untersuchung des Regenwassers. Apothek.-Ztg. 1905, 20, 1046. Miller, Gehalt des in Rathamstedt gesammelten Regenwassers an Chlor und Stickstoff (in Form von Ammoniak und Nitrat). Zentralbl. Agrik. Chem. 1905, 34, 1.

Dr. Angus Smith hat auch die Luft direkt auf ihren Gehalt an Ammoniak und Salpetersäure untersucht. Er benutzte dazu den von Pettenkofer angegebenen Waschapparat mit zusammendrückbarem Aspirator, der als Luftpumpe diente. Die Untersuchung der Waschungen auf Ammoniak erfolgte nach der Methode von Wanklyn, Chapman und Smith, während die Salpetersäure nach der Methode von Schulze bestimmt wurde.

Zunächst seien einige relative Zahlen angeführt, die sich auf dieselbe, aber nicht genau gemessene Luftmenge im Herzen von London und der Dockgegend 1869 beziehen:

		Proportionen
In den in der Luft schwebenden festen Teilen	Albuminoidammoniak	37,245
	Ammoniak	1,858
In Lösung gegangen	Albuminoidammoniak	26,165
	Ammoniak	19,028

In folgender Tabelle sind die Resultate zahlreicher Beobachtungen aus den Jahren 1869 und 1870 zusammengestellt. Die Zahlen bedeuten Gramm Ammoniak in 1 Million cbm Luft und die daraus sich ergebenden Verhältniszahlen:

---

[1]) Die Einzelbestimmungen des Regenwassers in Deutschland, S. 373.

[2]) Ochsenius, Die Bildung des Natronsalpeters aus Mutterlaugen. Stuttgart 1887. (Semper und Michels, l. c. S. 26).

Luft von	Zahl d. Analysen	Albuminoid-ammoniak		Ammoniak		Gesamt Ammoniak	
		g in 1 Mill. cbm	Proportion	g in 1 Mill. cbm	Proportion	g in 1 Mill. cbm	Proportion
Innellan, Firth of Clyde . . .	1	137,832	100	52,281	100	190,113	100
London	18	150,919	109	61,286	117	212,205	112
Einem Schlafzimmer in Manchester	3	238,276	173	101,394	194	339,670	179
Manchester, in u. am Laboratorium	10	266,710	193	122,622	235	389,332	205
Glasgow	4	304,974	221	78,196	150	383,170	202
Untergrundbahn, London . . .	2	373,406	271	72,229	138	445,635	234
Einem Abtritt	3	415,417	301	336,204	643	751,621	395

Der Ammoniakgehalt der Luft in diesen Analysen legt Zeugnis dafür ab, daß in Fäulnis oder Verwesung begriffene organische Substanzen vorhanden sind. Die eiweißartigen Stoffe, aus denen man das Albuminoidammoniak abscheiden kann, können gleichzeitig Träger von Krankheitskeimen sein, und sind daher gefährlich. Das mineralische Ammoniak und seine Salze sind ein Ergebnis der vollendeten Verwesung organischer Stoffe. Der Gehalt an Salpetersäure in der Luft zeigt an, wie weit die Selbstreinigung der Luft fortgeschritten ist. Diese Selbstreinigung findet unter dem Einfluß des Sonnenlichts statt. Wolken, Nebel und Rauch verhindern oder verlangsamen die Selbstreinigung der Luft, doch kann sie durch Gewitter unter der Wirkung elektrischer Entladungen beschleunigt werden.

W. Krull[1]) hat direkt nachgewiesen, daß Ammoniak in feuchter Luft sich durch Einwirkung von Ozon in Ammoniumnitrat umwandelt. Ozon aber wird aus dem Sauerstoff der Luft durch Blitze oder auch schon durch schwächere Entladungen gebildet. Da das Ammoniumnitrat sich mit Chlornatrium zu Natriumnitrat umsetzt, so hat man geglaubt, auf diese Weise die Entstehung der Salpeterlager Chiles erklären zu können.[2])

In welchen Mengen Ammoniak durch Fäulnisprozesse in die Luft gelangt, lernen wir aus den Untersuchungen von Erismann,[3]) welcher die täglichen Ausdünstungen von Abortgruben aus je 1 cbm Grubenhalt wie folgt angab:

	kg	cbm
Kohlensäure	0,619	= 0,315
Ammoniak	0,113	= 0,148
Schwefelwasserstoff	0,002	= 0,001
Sumpfgas (Kohlenwasserstoffe, fette Säuren etc.)	0,414	= 0,579

A. Levy[4]) fand in 100 cbm der Pariser Kanalluft im Jahre 1877: 3 mg; 1878: 2,3 mg und 1879: 1,9 mg Ammoniakstickstoff.

Ferd. Fischer[5]) hat daher empfohlen, die Kanalöffnungen nach

[1]) Dr. Wilhelm Krull, Studie der Salpeterwüste und ihrer Industrie, S. 51.

[2]) Ausführlicher in Semper und Michels, Die Salpeterindustrie Chiles. Berlin 1904. S. 26.

[3]) Erismann, Zeitschrift für Biologie 1875, Heft 2. J. König, Verunreinigung der Gewässer, 1887, S. 82.

[4]) Levy, Compt. rend. 1880, Band 91, S. 94.

[5]) F. Fischer, Dinglers Journ. 1883, 248, 501; Chem. Ind. 1883, S. 178.

den Straßen nur mit einem Gitter zu bedecken, damit die Gase nicht in die Wohnungen dringen, sondern frei in die Luft entweichen können.

Die Literatur über Verunreinigung der Luft durch stickstoffhaltige organische Substanzen hat Verfasser in seiner Denkschrift über Verunreinigung der Gewässer, Berlin 1890, S. 12 und 26 nachgewiesen.

Zu der dort und hier angeführten Literatur sind noch folgende Veröffentlichungen nachzutragen.

Robinet, Comptes rend. 1863, S. 493; auch bei Angus Smith, Air and Rain, London 1872, S. 268 erwähnt.

E. Wollny, Bodenluft. Landw. Versuchsstationen Berlin 1880, 373; 1889, 197; Journ. Landwirtsch. 1886, 222.

R. Warrington, Chem. News, 1881, Vol. 44, p. 217; Chem. Ind. 1881, S. 420.

E. Wollny, Zentralbl. f. Agrikulturchem. 1884, S. 796.

A. Levy, Forschungen a. d. Gebiet d. Agrikulturphysik 6, S. 152.

F. v. Fodor, Jahresbericht f. Agrikulturchemie 25, S. 68.

J. König, Verunreinigung der Gewässer, 2. Aufl., Berlin 1899, Bodenluft.

Dehérain und Dupont, Über die Zusammensetzung der in Düngerhaufen eingeschlossenen Gase. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 877.

Haselhoff und Lindau, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Leipzig 1903, S. 279.

Stutzer, Fortschritte der Agrikulturchemie im Jahre 1904. Chem.-Ztg. 1905, 29, 257.

Zielstorff, Die Agrikulturchemie im Jahre 1904 und im ersten Halbjahr 1905. Chemische Zeitschr. 1905, 4, 178 und 491.

Harrison, Review of foreign work in agricultural chemistry. J. Am. Chem. Soc. 1905, 27. 761.

Thiele, Die Verarbeitung des atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroorganismen. Versuchsstationen 1905, 63, 161.

Minssen, Die Diffussion der Bodenluft in sauren und in neutralen Medien, insbesondere in Humusböden. Landw. Versuchsstat. 1905, 62, 445.

Voorhees und Lipman, Experiments on the accumulation and utilisation of atmospheric nitrogen in the Soil. J. Am. Chem. Soc. 1905, 27, 556.

Stoklasa und Ernest, Ursprung, Menge und Bedeutung des Kohlendioxyds im Boden. Zentralbl. Bakt. 1905, (2) 14, 723; Zeitschr. Kohlensäure-Ind. 1905, 11, 553.

Le Blanc, Analytische Bestimmung von Stickoxyd in Luft. Verein Gewerbfleiß 1906, 299; Chem.-Ztg. 1906, 522.

Warburg und Leithäuser, Über den Einfluß der Feuchtigkeit und der Temperatur auf die Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft. Ann. Phys. Chem. 1906. 751.

Hals, Ammoniakverdunstung aus dem Ackerboden. Fühlings Ztg. 1906, 55, 216.

Nasini, Anderlini und Salvatori, Gaz. chim. ital. 1906, Band 36, S. 429 (Zeitschrift f. angew. Chem. 1907, 527), haben in ihren zahlreichen Untersuchungen über italienische Erdgase leider das Ammoniak darin nicht bestimmt.

Bongardt, Die Naturwissenschaften im Haushalte. Band I, Leipzig 1907, B. G. Teubner. Mit Abbildungen der in der Luft schwebenden organischen Körperchen nach Cohn.

Legendre fand den Kohlensäuregehalt der Seeluft ziemlich gleichmäßig zu 33,5 Litern CO_2 in 100 cbm Seeluft. Akadem. der Wiss. Paris, Juni 1907; Umschau 1907, 560.

Die Erhaltung des Grunewaldes, Denkschrift, Jena 1907, Gustav Fischer.

Henrich, Über den Gehalt der Luft an radioaktiven Stoffen. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1016.

Dennstedt und Haßler, Über den Gehalt an Ammoniumsulfat in Rauchgasen aus Feuerungen. Chem.-Ztg. 1907, 31, 550; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 2030.

Paul Ehrenberg, Die Bewegung des Ammoniakstickstoffs in der Natur. Berlin 1907. P. Parey. 9 M. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 2059.

Das in der atmosphärischen Luft enthaltene Ammoniak und Ammoniumnitrat gelangt mit dem Regen oder Schnee in die offenen Gewässer und in den Erdboden.

In den Gewässern, namentlich den fließenden, setzt sofort ein neuer Prozeß der Selbstreinigung ein, und zwar unter Mitwirkung der Flora und Fauna des Wassers, und namentlich der nitrifizierenden Bakterien.

Verfasser hat in seiner Denkschrift über die Verunreinigung der Gewässer, Berlin 1890, namentlich S. 8—9 und S. 32—33 die überaus

zahlreichen Analysen verschiedenster Gewässer zusammengestellt. Der Gehalt der Wässer an Stickstoffverbindungen, ausgedrückt in Milligramm im Liter Wasser (oder in Grammen im cbm) schwankte zwischen folgenden Grenzen:

Albuminoid-Ammoniak . . .	0	bis	2,98
Ammoniak	0	„	15,50
Stickstoff als Nitrit und Nitrat	0,02	„	181,79
Stickstoff im ganzen	Spur	„	196,46

Den höchsten Gehalt hatte nach Frankland und Armstrong das Wasser eines Flachbrunnens in Queen's Square, Bloomsbury, London.

Nach Kubel, Tiemann-Gärtner (Untersuchung des Wassers, Braunschweig 1889) S. 5 enthalten gewöhnlich die freien natürlichen Wässer Ammoniak und salpetrige Säure (Nitrite) entweder gar nicht, oder nur in kaum nachweisbaren Spuren, dagegen 5—15 g Salpetersäure (N_2O_5) im cbm, als Nitrat.

Vergleicht man hiermit den Gehalt der atmosphärischen Luft und des Regenwassers an Stickstoff in seinen verschiedenen Verbindungen, so erkennt man, daß die Selbstreinigung des Wassers sehr viel rascher vonstatten geht, als die der Luft.

Die Literatur über Selbstreinigung der Gewässer hat Verfasser a. a. O. S. 7 und 30 zusammengestellt. Seitdem sind zu erwähnen:

W. Ohlmüller, Untersuchung des Wassers. 1894. Springer.

C. Mez, Mikroskopische Wasseranalyse. Berlin 1898. Springer.

J. König, Verunreinigung der Gewässer, 2. Aufl. Berlin 1899. Springer.

Große-Bohle, Beiträge zur Frage der Selbstreinigung der Gewässer. Arnsberg 1900. Stahl. Bei Versuchen im kleinen konnte Salpeterbildung aus Ammoniak nicht nachgewiesen werden (Umschau 1900, S. 416).

Weston, Apparatus for the determination of ammonia in waters by the Wanklyn method, and of total nitrogen by the Kjeldahl method. J. Amer. Chem. Soc. 1900, 22, 468.

Th. Bokorny, Umschau 1900, S. 1010, Über Reinigung des Wassers durch seine Pflanzen- und Tierwelt. Mit zahlreichen Abbildungen.

J. König, Beiträge zur Selbstreinigung der Flüsse. Ref. in Zeitschr. angew. Chem. 1901, 880.

A. Gärtner, Klin. Jahrb. 1902, Band 19, Über die Quellen in ihren Beziehungen zum Grundwasser und zum Typhus. (Auch Encyklopädie der Hygiene, 1905, Art. „Boden" und auch Prinz, Art. Grundwasser mit Literaturnachweisen.)

Richardson und Hollings, Kolorimetrische Bestimmung von Nitrat und Nitrit im Wasser. J. Soc. Chem. Ind. 22, 616; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 1232.

H. C. Geelmuyden, Über die quantitative Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandteile des Meerwassers nebst Bemerkungen über kolorimetrische Methoden. Zeitschr. analyt. Chem. 42, 276; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 1232.

Lancelot Andrews, Über Sprengels Methode für die kolorimetrische Bestimmung von Nitraten in kleinen Mengen. J. Amer. Chem. Soc. 1903, 26, 388; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 26.

C. Lenormand, Bestimmung organischer Substanzen in Wasser; Fehlerquellen durch Filtration des Wassers durch Papierfilter. Bull. Soc. Chim. Paris v. 5. Febr. 1904; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1525.

Georg Adam, Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage, besonders in der Textilindustrie. Braunschweig 1905.

Böhme, Konservierung und Wirkung des Harnstickstoffs. Zentralbl. Agrikulturchem. 1905, 34, 300.

C. Weigelt, Die Bonität der natürlichen Gewässer und deren Hilfen bei der chemischen Selbstgesundung unserer Wasserläufe. Chem. Ind. 1905, 525.

Stickstoffbakterien im Wasser. Fischerei-Ztg. 1905, 28, 637.

Cavalier und Artus, Dosage de l'ammoniaque dans les eaux potables. Bull. soc. chim. (3) 33, 745 (1905); Zeitschr. angew. Chem. 1906, 677.

Sutherst, Percolation of rain-water through soils. Chem. News 1905, 92, 49.

Weston, Determination of nitrogen as nitrites in waters. J. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 281.

Brown, Practical method of estimating the organic nitrogen in potable waters. J. Chem. Soc. 1905, 87, 1051.

Legler, Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs durch Natriumsulfit. Journ. Gasbel. 1905, 48, 948.

Knipscheer, Untersuchung der Regenwasser. Apothek.-Zeitg. 1905, 20, 1046.

Miller, Gehalt des in Rathamstedt gesammelten Regenwassers an Chlor und Stickstoff (in Form von Ammoniak und Salpetersäure). Zentralbl. Agrik.-Chem. 1905, 34, S. 1.

Trillat und Turchet, Neue Methode zum Nachweis von Ammoniak mittels Jodstickstoffs. Bull. Soc. chim. Paris, 1905, 33, 304 und 308; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 98 und 486.

H. Noll, Modifikation der Sauerstoffbestimmung im Wasser nach Winkler. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1767.

B. Pfyl, Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart von organischer Substanz. Nahr.- und Genußm. 1905, 10, 101; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 98.

A. G. Levy, Analyse des Wassers einer Quelle im Simplontunnel. Analyst 1905, 30, 367; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1866.

Paul Drawe, Salpetersäurebestimmung im Wasser (Änderung in der Ausführung der Methode von Frerichs). Chem.-Ztg. 1906, 530; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 801.

Omelianski, Methanbildung in der Natur bei biologischen Prozessen. Zentralbl. Bakter. 1906, II, 15, 673.

Remarkable experience with pond water. (Relation between carbonic acid and oxygen dissolved in water and the growth of microscopic organisms; destruction of fish due to the sudden exhaustion of oxygen in the water by the decay of the algae.) Engineering Rec. 1906, 54, 629.

Farnsteiner, Verunreinigung des Grundwassers durch die Abwässer einer Harzverarbeitungsanlage. Z. Genuß. 1906, 11, 729.

Grosse-Bothe, Prüfung und Beurteilung des Reinheitszustandes der Gewässer. Z. Genuß. 1906, 12, 53.

Nachweis des Einfließens von Schleusenwasser in Brunnen (mittels Saprols). Pharm. Zentralh. 1906, 47, 907.

Fluorescein in the study of underground waters. (1 Teil sichtbar in 10 Tausend Millionen Teilen Wasser.) Engineer. Rec. 1906, 54, 730.

Klut, Nachweis von Humussubstanzen im Wasser. Pharm. Z. 1906, 51, 777.

Erlwein, Sterilisation von Trinkwasser und Industriewässern durch Ozon. Ges.-Ing. 1906, 29, 100, 501; Prometheus 1906, 17, 345.

Kresnik, Wasserbewegung durch den Boden. Österr. Wochenschr. Baudienst 1906, 12, 137.

Wiseman, Flow of underground water. Min. Proc. Civ. Eng. 1906, 165, 309.

Albert Buisson, Die Nesslersche Reaktion, ihr Studium und ihr Wert bei der Bestimmung des Ammoniaks im Wasser. Journ. Pharm. Chim. 1906, 24, 289; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 801.

Albert Buisson, Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks im Wasser. Er benutzt Quecksilberchlorid und Natriumcarbonat. Journ. Pharm. Chim. 1907, 25, 326; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1987.

Die Selbstreinigung der Flüsse. Nach France: Das Leben der Pflanze. Papierfabrikant 1906, 4, 1950; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 801.

Dr. Brennecke, An Bord S. M. S. „Planet", Annalen der Hydrographie 1906, IV u. fg.; Deutsche Kolonialzeitung 1907, S. 127; Umschau 1907, 554.

France, Das Leben der Pflanze. Darin Selbstreinigung der Flüsse. „Papierfabrikant" 1906, 4, 1950; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 801.

E. E. Basch, Zur Deutung technischer Wasseranalysen und über die „Härte"-Grade bei verschiedenen Völkern. Zeitschr. anorg. Chem. 1906, 19, 92; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 92.

G. Lunge, Bestimmung der salpetrigen Säure bei Wasseranalysen. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 283.

Utz, Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser. Chem.-Ztg. 1906, 30, 299; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1097.

W. Spring, Ursprung der grünen Färbung der natürlichen Wässer usw. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1906, 25, 32; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 676.

Roderfeld, Trinkwasseruntersuchung. Apoth.-Ztg. 1906, 21, 220; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1867.

J. F. Liverseege, Methode zur Bestimmung des Trübungsgrades im Wasser. J. Soc. Chem. Ind. 1906, 25, 45; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1867.

J. H. Vogel, Selbstreinigung der öffentlichen Gewässer. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 791.

Henrich, Über den Gehalt der Mineralquellen an radioaktiven Stoffen. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1016.

K. v. Ereky, Die Abwasserreinigung durch Bakterien. Papierfabrikant 1907, 5. 8: Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1987.

Gelangen fäulnisfähige organische Substanzen oder auch Ammoniaksalze durch Regenwasser oder auf andere Weise in den Boden, so geht ihre Umwandlung in Ammoniaksalze und Nitrate unter Mitwirkung der nitrifizierenden Bakterien noch rascher vonstatten, als im fließenden Wasser.

Das Vorkommen von „Sal ammoniacum" auf den Lagerplätzen der Karawanen in der Oase des Jupiter Ammon ist schon seit dem ägyptischen Altertum bekannt. Es muß aber dahingestellt bleiben, ob damit Salmiak, Carbonat oder Nitrat gemeint war.

Aber während die Überführung des Ammoniaks in Nitrat in der atmosphärischen Luft durch Sonnenschein befördert wird — abgesehen von der Wirkung elektrischer Entladungen bei bewölktem Himmel — haben Soyka und Warrington nachgewiesen, daß im Boden die Salpeterbildung durch Licht beeinträchtigt, und durch Dunkelheit befördert wird. Die Salpeterbildung findet eben unter verschiedenen Agentien statt.

Die Literatur über Vorgänge im Boden hat Verfasser in seiner Denkschrift über die Verunreinigung der Gewässer, Berlin 1890, S. 3—4 angeführt. Hier mögen noch einige weitere Nachweise folgen:

J. v. Liebig, Agrikulturchemie, 9. Aufl. von Ph. Zöller, Braunschweig 1876.

S. Winogradsky, Recherches sur les Organismes de la nitrification. Annales de l'Institut Pasteur 1890, Tome IV, p. 213, 257, 760; 1891, Tome V, p. 92, 557. Comptes rendus 1893, I, Nr. 116, p. 1385. Ferner:

Contributions à la Morphologie des Organismes de la Nitrification. Archives des sciences biologiques, publiés par l'Institut Impérial de médicine expérimentale à St. Petersbourg, Tome I, p. 98; 1895, III, Nr. 4.

Chuard hat in den oberen Schichten der Torferde eine sehr lebhafte Nitrifikation beobachtet. Compt. rend. 1892, 114, 181; Chem.-Ztg. 1892. Rep. 53.

R. Warrington, Chem. News 1893, 68, 175.

C. Flügge, Die Mikroorganismen, Leipzig 1896. Vogel.

W. Omelianski, Zentralblatt f. Bakteriologie, II. Abteilung, 1899, Band 5, 473—490, 537—549 und 652; 1902, Band 8, 785.

J. König, Verunreinigung der Gewässer, 2. Aufl. Berlin 1899.

F. W. Dünkelberg, Abwässer. Braunschweig 1900.

L. Spiegel, Der Stickstoff. Braunschweig 1903.

T. Wahnschaffe, Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung. 2. Aufl., 1903.

R. Tretjakow, Gehalt des Bodens an Nitratstickstoff in Abhängigkeit von seinem Kulturzustande. Biedermanns Zentralbl. Agrikult.-Chem. 32, 507; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 1157.

Groschuff berichtet über saure Nitrate und über die Löslichkeit der Salze. Ber. chem. Ges. 1904, 37, 1486.

R. Frühling, Bodenuntersuchungen. Braunschweig 1904.

H. v. Feilitzen, Einfluß des Saatgutes, des Bodens und der Düngung auf den Mehlgehalt des Weizens und der Gerste. J. f. Landw. 1904, 52, 401; Zeitsch. angew. Chem. 1906, 146.

Marie und Marquis berichteten über die Einwirkung von Kohlensäure auf Lösungen von Natriumnitrat. Compt. rend. 1904, 138, 694.

Stutzer, Fortschritte der Agrikulturchemie im Jahre 1904. Chem.-Ztg. 1905, 29, 257.

Zielstorff, Die Agrikulturchemie im Jahre 1904 und im ersten Halbjahr 1905. Chem. Zeitschr. 1905, 4, 178 und 491.

Harrison, Review of foreign work in agricultural chemistry. J. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 761.

Fausto Sestini, Über Bildung von salpetriger Säure und Nitrifikation als chemischer Prozeß im Kulturboden. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1380; 1905, 823.

A. Gärtner, Encyklopädie der Hygiene, Leipzig 1905, Art. „Boden".

F. P. Veitch, Methoden zur Bestimmung des Säuregehalts im Boden. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 869.

Landw. Versuchsstationen, 1905, 63, 239. Bestimmung der Salpetersäure im Boden.

Ternetz, Assimilation des atmosphärischen Stickstoffs durch einen Torf bewohnenden Pilz. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1905, 34, 205.

Vogel, Assimilation des freien elementaren Stickstoffs durch Mikroorganismen (Stickffsammlung durch Mikroorganismen ohne Symbiose mit Leguminosen). Zentralbl. Bakt.)5 (2), 15, 33.

Hugo Fischer, Lebensbedingungen von stickstoffsammelnden Bakterien. Zentralbl. rikult.-Chem. 1905, 34, 224. Zentralbl. Bakter. 1905 (2), 14, 33.

Grandeau, Über die von Winogradsky entdeckten nitrifizierenden Mikroben. J. ıgricult. 1905, 69 (1), 332.

Grandeau, Nitrification du sol (microbes nitreux). J. d'Agricult. 1905, 69 (1), 369.

Pfeiffer, Stickstoffsammelnde Bakterien, Brache und Raubbau. Zentralbl. Agrik.-Chem.)5, 34, 599.

Löhnis, Stickstoffbakterien (Stickstoff oxydierende, Salpeter bindende und Harnstoffkterien). Zentralbl. Bakter. 1905 (2), 14, 1 und 582.

Gewinnung von Nitraten in Salpeterplantagen. Gén. civile 1905, 48, 99.

Müntz und Laine, Nitrification intensive (in Salpeterplantagen). Compt. rend. 1905, , 861.

Müntz und Lainé, Verwertung der Torflager zur intensiven Erzeugung von Nitraten. mpt. rend. 1905, 142, 1240; Bredemann, Umschau, 1906, 834. Gén. civ. 1906, 49, 107; itschr. angew. Chem. 1907, 284.

Stoklasa und Vitek, Einfluß verschiedener Kohlenhydrate und organischer Säuren f die Metamorphose des Nitrats durch Bakterien. Zentralbl. Bakt. 1905, 2, 14, 102.

Löhnis, Über Zersetzung des Kalkstickstoffs im Boden und über die beteiligten kterienarten. Zentralbl. Bakt. 1905, 2, 14, 87.

Löhnis, Verlauf der Stickstoffumsetzungen in der Ackererde. Zentralbl. Bakter. 1905 , 15, 361.

King und mehrere andere, Bildung und Verbreitung von Nitraten und anderen wasserlichen Salzen in Ackerböden. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1905, 34, 723.

Malette, Analyse des terres. Rev. techn. 1905, 26, 709.

Dumont, Analyse minéralogique des terres arables. Compt. rend. 1905, 140, 1111.

Schmoeger, Die Zusammensetzung westpreußischer Böden. Landw. Jahrb. 1905, 34, 5 und 165.

Bestimmung der Salpetersäure im Boden. Landw. Versuchsstationen 1905, 63, 239.

H. Mehring, Die Glühverlustbestimmung bei der Bodenanalyse. J. f. Landw. 1905, 229; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1333.

C. v. Seelhorst und Fresenius, Über den Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf den halt des Haferstrohs an Eiweißstickstoff. J. f. Landwirtschaft 1905, 53, 27; Zentralbl. rik. Chem. 34, 295; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 146 und 674.

Stoklasa und Ernest, Ursprung, Menge und Bedeutung des Kohlendioxyds im Boden. ntralbl. Bakt. 1905 (2), 14, 723; Zeitschr. Kohlensäure-Ind. 1905, 11, 553.

Voorhees und Lipman, Experiments on the accumulation and utilisation of atmoıeric nitrogen in the Soil. J. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 556.

Stutzer, Fortschritte auf dem Gebiet der Agrikulturchemie im Jahre 1905. Chem.-. 1906, 30, 313.

Zielstorff, Fortschritte der Agrikulturchemie im zweiten Halbjahr 1905. Chem. itschr. 1906, 5, 73 u. fg.

Gutzeit, Bestimmung der Salpetersäure im Boden. Versuchsstationen 1906, 65, 217.

R. Thiele, Die Verarbeitung des atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroorganismen. ndw. Versuchsst. 63, 161; Zentralbl. Agrikulturchem. 1906, 35, 433; Zeitschr. angew. Chem. 7, 1779.

Hall, Miller and Marmu, Estimation of carbon in soils etc. (Modification of the omic acid wet combustion.) J. Chem. Soc. 1906, 89, 595.

Garcia, Estimation of organic matter with permanganate in acid and in alkaline uids. (Explanation why larger quantities are obtained in alkaline than in acid solution.) em. News. 1906, 93, 295; Bull. sucr. 24, 131.

Berthelot, Absorption de l'azote par les substances organiques, determinee à distance is l'influence des matieres radioactives. Compt. rend. 1906, 143, 149.

Stoklasa, Die chemischen Vorgänge bei der Assimilation des elementaren Stickstoffs rch Azotobacter und Radiobacter. Z. V. Zuckerindustr. 1906, 56, 815; Chem.-Ztg. 30, 422.

J. G. Lipman, Chemische und bakteriologische Faktoren bei der Ammoniakbildung ; dem Bodenstickstoff. Transactions Amer. Chem. Soc. Ithaca, 1906; Science, 1906, 24, 5; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 969.

B. Sjollema, Anwendung von Farbstoffen bei Bodenuntersuchungen. Wenn man ige Gramm eines lehmigen oder tonigen Bodens mit einer wässerigen Lösung von Fuchsin, thylviolett, Methylenblau usw., schüttelt, so entfärbt sich die Mischung, während der Farbff von den Kolloidsubstanzen aufgenommen wird. Quarz und Silikate bleiben meistens gefärbt. Zentralbl. Agrik.-Chem. 34, 423; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 715.

G. Fascetti, Bodenanalyse in Italien. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 913.

Emeis, Einflüsse von Wind und Freilage auf unsere Bodenkultur. (Beeinflussung der Pflanzennährstoffe und deren Löslichkeit im Boden.) Z. Forstwesen 1906, 38, 66.
Müntz et Faure, l'Irrigation et la perméabilité des sols. Compt. rend. 1906, 143, 329.
Bersch, Die Praxis der Moorkultur. Z. Moorkult. 1906, 4, 139.
Weibull, Praktische Bodenanalyse. Chem.-Ztg. 1906, 30, 722.
Mitscherlich, Die chemische Bodenanalyse. Fühlings Z. 1906, 55, 361.
Eggertz, Chemische Untersuchung des Ackerbodens. Zentralbl. Agrikult.-Chem. 1906, 35, 793.
Ursprung, Menge und Bedeutung der Kohlensäure im Boden. Presse 1906, 33, 5.
Blanck, Absorption von Kali, Ammoniak und Stickstoff durch Kalkkonkretionen. L. Versuchsst. 1906, 65, 471.
Darbishire and Russel, Oxydation in soils and its relation to productiveness. Chem. News 1906, 94, 137.
Christensen, Vorkommen und Verbreitung des Azotobacter chroococcum in verschiedenen Böden. Zentralbl. Bakter. 1906, II, 17, 109.
Warmbold, Untersuchungen über die Biologie stickstoffbindender Bakterien. Landw. Jahrb. 1906, 35, 1.
Pfeiffer und Einecke, Festlegung des Ammoniakstickstoffs durch Zeolithe im Boden. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1906, 35, 510.
Pfeiffer, Stickstoffbindung im Ackerboden. Fühlings Z. 1906, 55, 749.
Hals, Ammoniakverdunstung aus dem Ackerboden. Fühlings Z. 1906, 55, 216.
Duschetschkin, Nitrifikation im Boden. Zentralbl. Zuckerind. 1906, 14, 749.
Gutzeit, Einwirkung des Hederichs auf die Nitrifikation in der Ackererde, Zentralbl. Bakt. 1906, II, 16, 358.
Müntz et Lainé, Rôle de la matière organique dans la nitrification. Compt. rend. 1906, 142, 430. Auch Génie civile 1906, 48, 315.
Fraps, Nitrification and ammonification of some fertilizers. J. Amer. Chem. Soc. 1906, 28, 213.
Stoklasa und Vitek, Einfluß verschiedener Kohlenhydrate und organischer Säuren auf die Denitrifikationsprozesse. Z. Zuckerind. Böhmen 1906, 31, 67.
Stoklasa, Treten Stickstoffverluste im Boden ein bei Düngung mit Chilesalpeter? Z. Zuckerind. Böhmen 1906, 30, 223; Zentralbl. Bakter. 1906, II, 17, 27.
Wein, Die Düngung der Waldbäume. Zentralbl. Agrikult.-Chem. 1906, 35, 589; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1778.
J. F. Breazeale, Verhalten der Pflanzen gegen Kalisalze unter verschiedenen Bedingungen. J. Amer. Chem. Soc. 1906, 28, 1013; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1778.
Schreiner und Breazeale, Die Veränderung der Eigenschaften des Bodens unter dem Einflusse gewisser Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels. Transact. Amer. Chem. Soc. 1906; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1778.
Bodenanalysen von Lorenzo Marques: Zeitschr. angew. Chem. 1907, 339.
J. Stoklasa und A. Ernest, Über den Ursprung, die Menge und die Bedeutung des Kohlendioxyds im Boden. Z. Zuckerind. Böhmen 1907, 31, 291; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1778.

Soweit das in der Natur vorkommende Ammoniumnitrat organischen Ursprungs ist, haben wir drei Bildungsweisen angeführt:

1. Fäulnis und Verwesung organischer Körper aus dem Pflanzen- oder Tierreich, wobei das Ammoniak sich in der Luft verteilt und unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen in Nitrat übergeht.
2. Das Ammoniak wird bei Gegenwart von Wasserdampf durch elektrische Entladungen zu Ammoniumnitrat oxydiert.
3. Das Ammoniak wird im Wasser und noch rascher in den obersten Schichten des Erdbodens durch die Lebenstätigkeit der nitrifizierenden Bakterien in Nitrat umgewandelt.

Es gibt aber auch unorganische Quellen für den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft. So können vulkanische Eruptionen Ammoniak in die Luft schicken. Soweit Beobachtungen vorliegen, handelt es sich dabei um Chlorammonium, Ammoniumsulfat oder Schwefelammonium.

Salmiak hat man am Kraterrand von Vulkanen und an brennenden Steinkohlenflötzen, z. B. bei Dudweiler, gefunden. Ammoniumsulfat ist in sublimierter Form als Mascagnin am Ätna und Vesuv angetroffen worden.[1])

[1]) Nähere Angaben in Lunge-Köhler, Ammoniak, Braunschweig 1900, 110.

chwefelammonium bleibt wohl meistens in Gasform, wie beim Ausbruch es Mont Pelé am 8. Mai 1902, und geht in der Luft in Ammoniumsulfat ber. Durch Regen wird dieses niedergeschlagen und macht die Umebung der Vulkane besonders fruchtbar.

Karl Kurtz[1]) berichtet über den Ammoniakgehalt der Soffionenämpfe im Borsäurebezirk Toscanas. Das Ammoniak kommt in diesen ochgespannten heißen Dämpfen entweder als freies NH_3 oder als Schwefelmmonium vor, und wird in Form von Ammoniumsulfat gewonnen.

Auch A. Frank[2]) erwähnt dieses Ammoniak-Vorkommen in seinem eisebericht. Ebenso Edward Hart[3]) in seinem Bericht über das Vorommen von Borsäure im „Death Valley" in Kalifornien.

Die Bildung dieser Ammoniakdämpfe hat man auf Zersetzung von orstickstoff, anderen Nitrilen oder auch von Carbiden durch Wasserdampf urückgeführt. Neuerdings haben Dennis und Isham[4]) auch die Sticktoffwasserstoffsäure (HN_3) als mögliche Quelle für Ammoniak nachewiesen. Durch Zersetzung dieses noch wenig bekannten Körpers mit hlorwasserstoff entsteht Ammoniak in Form von Salmiak und Stickstoff:

$$3\,HN_3 + HCl = NH_4Cl + 4\,N_2$$

Das in der Luft, im Wasser und im Boden vorhandene Ammoniak ann also sowohl organischen, als auch vulkanischen oder mineralischen rsprungs sein. Aber so wichtig auch die Rolle ist, die es im Haushalte er Natur und in der Landwirtschaft spielt, so kommt es doch überall ur in so geringen Mengen vor, daß es außerhalb Toscanas nirgends ewonnen wird.

Darstellung. Das Ammoniumnitrat ist schon von Glauber darestellt, und unter dem Namen Nitrum flammans beschrieben worden De natura salium, 1658). Um Ammoniumnitrat künstlich darzustellen, ann man eine Lösung von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat durch alpetersäure sättigen, oder man kann Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ mit aliumnitrat KNO_3 umsetzen; C. Roth, Chem. Zentralbl. 1890 (1), 90, 16. Aus dem Lösungsgemisch scheidet sich zuerst das schwerer lösliche aliumsulfat K_2SO_4 aus, während Ammoniumnitrat $(NH_4)NO_3$ in Lösung leibt. Letzteres kann man durch Eindampfen der Lösung bei möglichst iedriger Temperatur (also z. B. unter vermindertem Druck), und ristallisierenlassen, gewinnen.

Bei der Umsetzung zwischen Chlorammonium und Natriumnitrat hat nan Chlornatrium als Abfallsalz, welches erheblich schwerer löslich ist, ls das Ammoniumnitrat.

Die Umsetzung zwischen Ammoniumsulfat und Natriumnitrat ist berächtlich schwieriger. Die möglichst vollständige Abscheidung des Natriumulfats ist mühsam. Sie ist in vielen Patentschriften besprochen worden. Thos. Fairley hat die Schwierigkeiten dieser Umsetzung in der Society of Chemical Industry eingehend geschildert. Vgl. G. Döllner, Chem. nd. 1897, 501—504.

Ammoniumnitrat kann auch durch den Ammoniaksodaprozeß gewonnen verden, wenn man dabei das Chlornatrium durch Natriumnitrat ersetzt:

$$NaNO_3 + H(NH_4)CO_3 = HNaCO_3 + (NH_4)NO_3.$$

[1]) In Hofmanns Bericht über die Wiener Weltausstellung 1873. Braunschweig 1875, and 1, S. 345.
[2]) A. Frank, Zeitschr. angew. Chem. 1907, S. 261.
[3]) E. Hart, Transactions Am. Chem. Soc. 1906; Zeitschr. angew. Chem. 1907, S. 280.
[4]) Dennis und Isham, Transact. Am. Chem. Soc. 1906; Zeitschr. angew. Chem. 907, S. 283.

Th. Gerlach, Engl. Pat. 2174 v. 1875, hat dieses Verfahren zuerst beschrieben. Dinglers Journ. 1877, **223**, 82.

Lesage & Co., Engl. Pat. v. 1877, haben sich auch mit dieser Reaktion beschäftigt.

Chance, Engl. Pat. 5919 v. 14. Mai 1885, beanspruchte die Darstellung von Ammoniumnitrat nach diesem Verfahren. Die Umsetzung geht aber nur bis zu etwa $^2/_3$. Man vergleiche Chem. Ind. **1897**, 502; und auch Walther Feld, 1905.

Thomas Fairley, Engl. Pat. 1686 v. 23. Januar 1896; DRP. 97400 v. 5. Dez. 1896 (75), kühlt die Mutterlauge auf unter 0° C ab. Chem. Ind. **1897**, 401; **1898**, 283; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 417.

Von sonstigen älteren Verfahrungsweisen mögen folgende erwähnt werden:

Favier, Engl. Pat. 6545 v. 29. Mai 1885, auf Fabrikation von Ammoniumnitrat aus Natriumnitrat.

Hake und Heenan, Engl. Pat. 6694, 6695 und 6696 v. 4. Mai 1888 und 11731 von 1888, auf Fabrikation von Ammoniumnitrat.

C. N. Hake, Engl. Pat. 11731 v. 19. Juni 1888, schon eben erwähnt.

C. Roth, Engl. Pat. 1885 v. 1889; DRP. 48705 v. 16. März 1889 (75), auf ein Verfahren zur Abscheidung von Ammoniumnitrat, bzw. von Chlorid, Sulfat oder Carbonat der Alkalien durch Alkohol. Chem. Ind. **1897**, 503.

C. Roth, DRP. 53364 v. 10. Dez. 1889: Darstellung von Ammoniumnitrat und Alkalisulfat durch Umsetzung von Alkalinitrat mit Ammoniumsulfat. Chem. Ind. **1891**, 94. Zusatz 55155 v. 15. Febr. 1890. Zeitschr. angew. Chem. **1891**, 89; Chem. Ind **1891**, 159.

C. A. Burghardt, Engl. Pat. 8841 v. 28. Mai 1889, auf Fabrikation von Ammoniumnitrat und Nebenprodukten. Er verwendet Bleinitrat. Auch Engl. Pat 5442 von 1890.

Fr. Benker, DRP. 69148 v. 20. Nov. 1891, zersetzt Ammoniumsulfat mit Natriumnitrat, und scheidet das Natriumsulfat durch Ausfrieren ab. Chem. Ind. **1893**, 437; W. J. **1893**, 386.

Wahlenberg, Engl. Pat. 12451 v. 1889: Trennung des Ammoniumnitrats von anderen Salzen durch Alkohol. Chem. Ind. **1897**, 502.

Groendahl und Landin, Engl. Pat. 1868 v. 1892: Fabrikation von Ammoniumnitrat unter Anwendung von Alkohol. Chem. Ind. **1897**, 502.

Um bei diesen Umsetzungen sicher zu sein, alle Schwefelsäure (bzw. Sulfate) zu entfernen, wendet E. Carez (DRP. 48278 v. 22. Dez. 1888; Wag. Jahr. **1889**, 359) Baryumnitrat BaN_2O_6 zur Umsetzung mit Ammoniumsulfat an.[1])

Siemens und Halske in Berlin, DRP. 85103 v. 3. Aug. 1894 (Chem. Ind. **1896**, 186), stellen Ammoniumnitrat synthetisch aus Stickstoff und Sauerstoff der Luft durch dunkle elektrische Entladungen bei Gegenwart von Ammoniakgas dar. Vorheriges Ozonisieren der Luft ist günstig. Die Gase müssen trocken sein. Das Ammoniumnitrat scheidet sich in fester Form ab.

G. Craig in Glasgow, Engl. Pat. 5815 v. 16. März 1896; DRP. 92172 v. 8. Nov. 1896, stellt Ammoniumnitrat aus Ammoniumsulfat und Natriumnitrat (oder Kaliumnitrat) dar, indem er die Mischung unter Umrühren trocknet, und dann das Ammoniumnitrat durch starke Ammoniaklösung auszieht. Chem. Ind. **1897**, 401, 444; Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 570.

R. Nithack, DRP. 95532 v. 18. Juli 1896 (Chem. Ind. **1898**, 108), stellt Ammoniumnitrat aus mit Stickstoff gesättigtem Wasser elektrolytisch unter Druck von 50—100 Atm. dar.

T. Fairley in Leeds, Engl. Pat. 1668 v. 23. Janur 1896; DRP. 97400 v. 5. Dez. 1896, will bei der Fabrikation von Ammoniumnitrat aus Ammoniumsulfat und Natriumnitrat die Ausbeute und das Produkt verbessern entweder mit Hilfe von Alkohol oder durch Abkühlung. Chem. Ind. **1897**, 401; **1898**, 283; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 417.

G. Döllner veröffentlichte eine ausführliche Besprechung der Fabrikation des Ammoniumnitrats und seiner Eigenschaften nach Thomas Fairley, Journ. Soc. Chem. Ind. 1897, in der Chem. Ind. **1897**, 501—504. Danach ist die Umsetzung zwischen Ammoniumsulfat und Natriumnitrat sehr unbefriedigend, da für die Sprengtechnik Ammoniumnitrat mit einer als 2 Proz. nicht flüchtigen Bestandteilen verlangt wird.

R. Lennox, DRP. 96089 v. 18. Aug. 1897 (Chem. Ind. **1898**, 239), schlug davor, das Ammoniumnitrat durch Sublimation im Vakuum darzustellen oder zu reinigen. (Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 319.)

Garroway, Engl. Pat. 7066 v. 1897, führt nitrose Dämpfe Ammoniakdämpfen entgegen.

[1]) Ausführlicher in Dammer, Chem. Technol. I, 339 und 519.

Johnson, Schwed. Pat. 8944 v. 1897, setzt Ammoniumphosphat mit Natriumnitrat um. Chem.-Ztg. 1897, 527.

Reik bespricht das Verhalten der Ammoniumsalze unter vermindertem Druck (Monatshefte, Chemie, Wien 1902, 23, 1033).

W. Ostwald, Engl. Pat. 698 v. 1902; Franz. Pat. 317544; Schweizer Pat. 25881: Darstellung von Ammoniumnitrat durch Oxydation von Ammoniak auf katalytischem Wege. Siehe den Abschnitt: Salpeter aus Ammoniak.

Emil Naumann in Köln (DRP. 166746 v. 8. Sept. 1903, Kl. 12 k) benutzt die Umsetzung zwischen Ammoniumsulfat und Natriumnitrat (Zeitschr. angew. Chem. 1906, S. 1941). Aus der heißen gesättigten Lösung beider Salze scheidet sich zunächst festes Natriumsulfat aus. Aus der Mutterlauge fällt beim Abkühlen das Doppelsalz Ammoniumnatriumsulfat aus. Die hiervon getrennte Mutterlauge, die noch etwas eingedampft werden kann, ergibt beim raschen Abkühlen unter 5° C ziemlich reines Ammoniumnitrat mit nur etwa 1 Proz. Sulfat. Chem. Ind. 1906, 40.

J. Rudeloff in Schlebusch bei Köln a. Rh. (DRP. 166427 v. 4. Sept. 1904, Kl. 12 k) will nitritfreies Ammoniumnitrat herstellen (Zeitschr. angew. Chem. 1906, S. 1941), indem er die salpetersäurehaltigen Dämpfe aus Denitriereinrichtungen (Kochtrommeln u. dgl.) noch heiß in 25prozentiger Ammoniaklösung auffängt. Die Untersalpetersäure, welche in solchen Dämpfen enthalten zu sein pflegt, wird durch den heißen Wasserdampf sofort in Salpetersäure übergeführt. Chem. Ind. 1906, 39.

R. Wedekind & Co., DRP. 184144 v. 22. Okt. 1905 (12), wollen Ammoniumnitrat aus Ammoniumsulfat und Natriumnitrat herstellen, indem sie von letzterem einen Überschuß anwenden. Sie wählen dabei solche Konzentrationen, daß bei Zimmertemperatur bloß Ammoniumnitrat sich ausscheidet, während die Natriumsalze noch in Lösung bleiben. Chem. Ind. 1907, 237.

Caspari, Nydegger und Goldschmidt, Amer. Pat. 864513 v. 27. Aug. 1907: Herstellung von Ammoniumnitrat. Übertragen an R. Wedekind & Co. in Uerdingen.

Ein fabrikmäßiges Verfahren wird jetzt von Walter Feld in Hönningen a. Rh. (DRP. 176746 v. 1. Novbr. 1902; 177172 v. 2. Febr. 1905 (12 k); 178620 v. 5. Novbr. 1905) angegeben [1]): Gase, welche durch trockene Destillation von Kohle entstehen, oder ähnliche Gase, welche Ammoniak und Kohlensäure enthalten, sollen auf Lösungen von Alkalinitraten oder Erdalkalinitraten einwirken. Nachdem diese eine genügende Menge Ammoniak absorbiert haben, sollen sie noch weiter mit Kohlensäuregas allein behandelt werden. W. Feld wird wahrscheinlich nur Chilesalpeter in dieser Weise verarbeiten. Er will auch der Lösung während der Behandlung mit Kohlensäuregas noch festen Chilesalpeter zusetzen, um eine möglichst große Ausbeute an Natriumbicarbonat und Ammoniumnitrat zu erhalten.

Wenn die zur ersten Operation erforderlichen Ammoniakgase Schwefelwasserstoff (d. h. hier Schwefelammon) enthalten, so soll dieses vorher entfernt werden.

Man sieht, daß es sich bei diesem Verfahren um eine Abänderung des bekannten Ammoniaksodaprozesses handelt. (Man vergleiche Gerlach 1875, Lesage 1877 und Chance 1885.)

Um das Ammoniumnitrat ganz frei von Chloriden und Sulfaten zu erhalten, muß man reine Salpetersäure durch reines Ammoniak oder Ammoniumcarbonat übersättigen. Auch während des Eindampfens tut man gut, Ammoniak im Überschuß zu halten, weil das normale Salz wie eine Säure wirkt (T. Fairley).

Untersuchung. Für die Untersuchung des Ammoniumnitrats kommen die schon beim Natriumnitrat angeführten Methoden in Betracht. Unter diesen hat die Internationale Analysen-Kommission eine Auswahl getroffen (Zeitschr. angew. Chem. 1903, 656), durch welche zur Bestimmung des Stickstoffs folgende Methoden empfohlen werden:

1. Salpeterstickstoff. Es soll nur die Anwendung direkter Methoden zulässig sein:

a) Reduktionsmethoden nach G. Kühn, Ulsch, Dewarda und Kjeldahl-Jodlbaur.

) Gasvolumetrische Methoden: Lunge und Schlösing-Grandeau.

2. Ammoniakstickstoff. Die Bestimmung soll durch Destillation mit Magnesia erfolgen. (Für Ammoniaksuperphosphat wird noch eine besondere Bestimmung gegeben.)

[1]) Chem. Ind. 1906, S. 631, 603 und 627. Auch Franz. Brevet 365409 v. 19. April 1906. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 972, 973.

3. Gesamtstickstoff bei Gegenwart von Nitraten und Ammoniaksalzen soll nach Kjeldahl-Jodlbaur ermittelt werden.

4. Organischer Stickstoff soll bei Abwesenheit von Nitraten und Ammoniaksalzen nach Kjeldahl, oder durch Verbrennung mit Natronkalk bestimmt werden.

Eigenschaften. Das reine Ammoniumnitrat $(HN_4)NO_3$ mit dem Molekulargewicht 80 enthält 35 Proz. Stickstoff, und zwar die Hälfte davon als Ammoniakstickstoff und die andere Hälfte als Nitratstickstoff, 5 Proz. Wasserstoff und 60 Proz. Sauerstoff; oder 21,25 Proz. NH_3 und 78,75 Proz. HNO_3. Es ist ein zerfließliches Salz, und kann daher im festen Zustande nur unter Luftabschluß aufbewahrt werden. Geschmack scharf und bitter. Nach T. Fairley[1]) wirkt das normale Salz wie eine Säure, und darf daher nicht in Berührung mit Metallen erhitzt werden. Bei langsamer Abkühlung der konzentrierten wässerigen Lösung kristallisiert es in gut ausgebildeten rhombischen Säulen; bei rascher Abkühlung in langen, elastisch biegsamen Fäden. Das spezifische Gewicht wird zu 1,684 bis 1,791 oder im Mittel bei 23° C zu 1,6973 angegeben[2]). Das Salz schmilzt bei 152 bis 159° C und sublimiert beim Erhitzen in einem bedeckten Gefäß bei 190° C in die Haube. Aber schon von 170° C an beginnt es, sich in Stickstoffoxydul und Wasser zu zersetzen:

$$(NH_4)NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Das Ammoniumnitrat löst sich sehr leicht bei 10° C in 0,54, bei 18° C in 0,502 Teilen Wasser (Harris und Karsten). Beim Auflösen dehnt es sich beträchtlich aus und verursacht dadurch eine starke Temperaturerniedrigung.

Gerlach (Chem. Zentr. **1886**, 788) teilte folgende Tabelle über die spezifischen Gewichte der Lösungen bei 15° C mit:

Spez. Gew. bei 15° C . .	1,0425	1,0860	1,1310	1,1790	1,2300	1,2835	1,3050
Prozentgehalte	10	20	30	40	50	60	gesättigt

Eine andere Tabelle, die Dammer mitteilt, gibt zugleich die Ausdehnung für je 100 g der Lösung an. Die Ausdehnung ist am kleinsten bei einer 7 prozentigen Lösung (in Wasser). Die Beobachtungen gelten für 23° C.

Spez. Gew. bei 23° C . .	1,0330	1,0260	1,0559	1,0860	1,1175	1,2876	1,2955
Prozentgehalte	4	7	14	21	28	42	63
Ausdehnung f. 100 g Lösung	0,1764	0,1162	0,2417	0,5151	0,8117	1,7182	2,9796

Die älteren Löslichkeitstabellen über Ammoniumnitrat in Wasser sind in Comeys Dictionary of solubilities, S. 243 zusammengestellt. Einige neuere Beobachtungen von Schwarz haben in Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. II, 2, S. 425 Aufnahme gefunden.

W. Müller und P. Kaufmann haben eine genauere Tabelle über die spezifischen Gewichte der gesättigten Lösungen bei den Temperaturen von 12 bis 40° C ausgearbeitet (Zeitschr. physik. Chem. 1903, **42**, 497).

[1]) Privatmitteilung v. 23. Mai 1907.

[2]) Dammer, Handbuch anorg. Chem. 1894, II, 1, S. 272; 1903, IV, S. 475.

Sie haben die „Löslichkeit" ausgedrückt in Molen $(NH_4)NO_3$ auf 100 Mole Wasser. Die Löslichkeitskurve ist ganz flach geschwungen mit einem Knick oder einer Spitze [1]) bei 32,2 ° C.

Temperatur ° C	Spez. Gew.	Löslichkeit	Temperatur ° C	Spez. Gew.	Löslichkeit
12,2	1,2945	34,50	35,0	1,3394	59,80
20,2	1,3116	43,30	35,1	1,3397	60,00
23,0	1,3159	46,57	35,6	1,3408	60,62
25,05	1,3197	48,19	36,0	1,3412	61,00
27,7	1,3257	51,07	36,6	1,3420	—
28,0	1,3260	51,86	37,5	1,3432	62,90
30,0	1,3299	54,40	38,0	1,3438	63,60
30,2	1,3308	54,61	38,5	1,3440	64,10
31,9	1,3348	57,20	39,0	1,3448	65,09
32,1	1,3344	57,00	39,5	1,3460	65,88
32,7	1,3356	57,90	40,0	1,3464	66,80
34,0	1,3375	58,89			

Bei der Verwendung von Alkohol zur Fabrikation von Ammoniumnitrat nach den Verfahrungsweisen von Roth, Wahlenburg (1889) und von Groendahl und Landin (1892) hat Th. Fairley gefunden, daß das Natriumnitrat nicht ganz unlöslich in Alkohol ist, und daß dieser merkliche Mengen Natriumnitrat auflöst, wenn er Ammoniumnitrat gelöst enthält. G. Döllner führt darüber folgende Tabelle an (Chem. Ind. 1897, 503):

100 ccm Alkohol (die Stärke bei 15 ° C gemessen) lösen durch Kochen folgende Mengen Salze auf:

Salze	92 Proz. spez. Gew. 0,817	95 Proz. spez. Gew. 0,809	100 Proz.[2]) spez. Gew. 0,794	Methylalkohl von 95 Proz.
Natriumnitrat . . .	1,25	0,56	0,27	3,86
Ammoniumnitrat . .	20,00	16,00	9,10	49,00
Natriumnitrat nach Ammoniumnitrat .	3,37	1,81	0,76	9,00

Das in Lösung gegangene Gemisch stellte demnach ein unreines Ammoniumnitrat mit folgenden Prozentgehalten Natriumnitrat dar:

	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Natriumnitrat . . .	14,42	10,16	7,7	15,6

[1]) Eine solche Spitze oder Knick zeigt am deutlichsten die Löslichkeitskurve des Natriumsulfats in Wasser (siehe Diagramm Fig. 8 auf S. 20).

[2]) Der Alkohol war durch Behandlung mit kleinen Mengen Natriummetall und nochmalige Destillation entwässert.

Reichard untersuchte die saure Reaktion der Ammoniumsalze gegen den blauen Lackmusfarbstoff. Chem.-Ztg. 1903, **27**, 1105.

Hodkinson und Coote teilten einige Reaktionen zwischen Ammoniaksalzen und Metallen mit. Chem. News 1904, **90**, 142. Sie untersuchten namentlich das Ammoniumnitrat und schmelzendes Ammoniumnitrit.

T. Fairley in Leeds hat die Beobachtung gemacht, daß das Ammoniumnitrat wie eine Säure wirkt, wenn es in Berührung mit Metallen erhitzt wird. Man braucht die Konstitutionsformel nur empirisch zu schreiben, um die äußere Form einer Säure zu erhalten [1]):

$$(NH_4)NO_3 = H_4N_2O_3 = H_2N_2O_2 + H_2O.$$

Wenn die Fabrikation des Ammoniumnitrats in offenen Gefäßen vorgenommen wird, so findet stets eine Abgabe von Ammoniakgas statt. Die Materialien werden dadurch mehr oder weniger sauer und greifen Gefäße aus Eisen, Blei oder Kupfer an (Chem. Ind. **1897**, 503).

Der Chemiker des Pulverwerks der Herren Mayr & Rot in Felixdorf bei Wiener-Neustadt schrieb mir unter dem 31. Mai 1907, daß der Ammoniaksalpeter meistens eine geringe Menge freier Salpetersäure enthält.[2])

Diese neuesten Angaben — nämlich, daß das Ammoniumnitrat unter Umständen leicht Ammoniak abgibt — widersprechen den älteren Beobachtungen von E. Divers[3]) und M. Raoult,[4]) daß festes salpetersaures Ammoniak unter Verflüssigung begierig Ammoniakgas absorbiert.

Nach Divers und Raoult absorbieren 100 g trockenes Ammoniumnitrat bei 760 mm Druck:

Temperatur ° C	Absorbiertes NH_3 g	Aggregatzustand	Temperatur ° C	Absorbiertes NH_3 g	Aggregatzustand
— 10	42,50	flüssig	+ 29	20,90	fest
0	35,00	„	30,5	17,50	„
+ 12	33,00	„	40,5	6,00	„
18	21,50	„	79	0,50	„
28	23,50	fest			

Es scheint demnach, daß das Ammoniumnitrat je nach den Umständen molekulare Umlagerungen erfährt, die noch nicht genau bekannt sind. Sie harren noch der eingehenden Untersuchung, die sehr interessante und lohnende Aufschlüsse zu geben verspricht.

Beschaffenheit der Handelsware. Der Ammoniaksalpeter des Handels war früher sehr unrein. Thomas Fairley in Leeds machte ausführliche Mitteilungen über die Fabrikation von Ammoniumnitrat (Journ. Soc. Chem. Ind. 1897). Sein eigenes Verfahren datiert von 1896, ist aber wegen der Schwierigkeiten, es in großem Maßstabe auszuführen, eingestellt worden. G. Döllner erstattete darüber einen wertvollen Bericht in der Chem. Ind. 1897, S. 501–504.

[1]) Vgl. Wallerant, Polymorphisme des nitrates. Compt. rend. 1903, **137**, 805.
[2]) Vgl. Wells and Metzger, The acid nitrates. Amer. Chem. Journ. 1901, **26**, 271.
[3]) Divers, Chem. News 1873, **27**, 37.
[4]) Raoult, Compt. rend. 1873, **76**, 1261.

Durch Umsetzung zwischen Natriumnitrat und Ammoniumbicarbonat, Einleiten von Kohlensäure und Abscheidung des Natriumbicarbonats wie im Ammoniaksodaprozeß (1875, 1877, 1885), wurde durch Eindampfung der Mutterlauge nur sehr unreines Ammoniumnitrat mit 30,49—36,80 Proz. Natriumnitrat erhalten.

Aus Natriumnitrat und Ammoniumsulfat in molekularem Verhältnis angewandt ergab sich nach den Verfahrungsweisen von Roth und Wahlenberg (1889) nur unreines Ammoniumnitrat mit 31,3—33,8 Proz. Natriumnitrat.

Andere Mischungen ergaben etwas bessere Resultate. Sie sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Salze in molekularen Verhältnissen angewandt nach den Verfahrungsweisen von Roth und Wahlenberg	Gehalt an Natrium- oder Kaliumnitrat in dem durch die Prozesse gewonnenen Ammoniumnitrat		
	10 Stunden mit 95 prozentigem Alkohol gekocht (17° C) Proz.	5 Stunden im Autoclaven auf 140° C erhitzt Proz.	Die trockenen Salze 1 Stunde lang auf 160° C erhitzt Proz.
Natriumnitrat u. Ammoniumsulfat	11,35 $NaNO_3$	10,69 – 11,04 $NaNO_3$	10,30 $NaNO_3$
Natriumnitrat u. Salmiak	11,15 $NaNO_3$	—	11,45 $NaNO_3$
Natriumnitrat u. Ammoniumcarbonat . . .	—	17,29 $NaNO_3$	—
Kaliumnitrat u. Ammoniumsulfat	10,20 KNO_3	8,44 KNO_3	—
Kaliumnitrat u. Salmiak mit 95 proz. Methylalkohol	4,0—4,9 KNO_3	—	—

Auch das Verfahren von Groendahl und Landin (1892) zeigte noch keinen Fortschritt. Th. Fairley fand, daß die Beschaffenheit des fabrizierten Ammoniumnitrats sich nicht erheblich verbessert, wenn man zu der alkoholischen Lösung der Salze in molekularem Verhältnis noch einen Überschuß an Ammoniumsulfat zufügt. Folgende Tabelle zeigt seine Resultate:

Angewandte Mischungen aus Natriumnitrat und Ammoniumsulfat	Proz. Natriumnitrat im Ammoniumnitrat
In molekularem Verhältnis	12,07
Desgl. + 25 Proz. Ammoniumsulfat, vorher gemischt und zusammen erhitzt	10,60
Desgl. + 50 Proz. Ammoniumsulfat	10,30
Desgl. + 100 Proz. Ammoniumsulfat	10,26

Carl Roth suchte 1903 größere Reinheit durch einen Überschuß an Natriumnitrat zu erzielen (Zeitschr. angew. Chem. 1904, 431; und auch 1907, 983 über Roburit).

Ammoniumnitrat mit so hohem Gehalt an nicht flüchtigen Verunreinigungen ist für die Herstellung von Sicherheitssprengstoffen unbrauchbar. In dem erwähnten Bericht (Chem. Ind. **1897**, 502) wird nach T. Fairley angegeben, daß schon ein Gehalt des Ammoniumnitrats an nicht flüchtigen Verunreinigungen von 1—2 Proz. es für die Herstellung von Sicherheitssprengstoffen unbrauchbar macht. Fairley war es zuletzt gelungen, ein Ammoniumnitrat herzustellen, welches, abgesehen von Feuchtigkeit, weniger als 1 Proz. Verunreinigungen enthielt.[1]) Nur die Schwierigkeit, ausschließlich in Gefäßen aus Steingut, Porzellan oder Glas arbeiten zu müssen, veranlaßte ihn, die Fabrikation einzustellen.

Herr Dr. Carl Roth in Frankfurt a. M. war so gütig, mir unter dem 15. Juni 1907 zu schreiben, daß man um das Jahr 1892 Ammoniaksalpeter mit etwa 98 Proz. Ammoniumnitrat zu Sprengstoffen verarbeitete. Der Rest bestand aus ungefähr 0,5 Proz. Kalium- und Natriumnitrat und bis zu 1,5 Proz. Ammoniumsulfat und Chlorammonium.

Größere Reinheit würde sich kaum lohnen, mit höherem Preise zu bezahlen, weil man dem Ammoniaksalpeter zur Herstellung von Sprengstoffen meistens absichtlich noch fremde Körper zumischt, namentlich Kalisalpeter, Natronsalpeter, Ammoniumsulfat, Salmiak, Natriumcarbonat, Magnesiumsulfat, und zuweilen auch noch Sauerstoffträger (Permanganat, Chromat, Chlorat usw.).

Wenn gegenwärtig im Handel Marken vorkommen, in welchen ein Gehalt von 99,5 Proz. Ammoniumnitrat garantiert ist, so dürfte der Gehalt in Wirklichkeit doch nur selten 99,2 Proz. übersteigen.

Von anderer Seite erhielt ich unter dem 27. März 1907 die Nachricht, daß der Ammoniaksalpeter des Handels nach seinem Gehalt an Ammoniumnitrat bezahlt wird. Die in den letzten Jahren untersuchten Muster enthielten 98—99,5 Proz. Ammoniumnitrat, waren durch organische Substanzen gefärbt, hinterließen einen Glührückstand bis zu 0,56 Proz. im höchsten Falle, und zeigten nur Spuren von Sulfaten und Chloriden. In einem Falle wurde auch Phosphat als Verunreinigung gefunden.

Herr Direktor Bichel in Hamburg teilte mir unter dem 11. Juni 1907 mit, daß die Sprengstoffabriken jetzt Ammoniaksalpeter mit 99,5 Proz. Ammoniumnitrat verarbeiten. Der Gehalt an Feuchtigkeit, Chlor, Schwefelsäure und Unlöslichem darf zusammen nicht mehr als 0,5 Proz. betragen.

Die Herren Mayr und Roth, Pulverwerk Felixdorf, Wiener-Neustadt[2]), stellen an Ammoniaksalpeter, der zur Herstellung eines guten Sprengstoffes dienen soll, die Anforderung, daß er im trockenen Zustande 99,70 Proz. Ammoniumnitrat enthalte. Der Fabrikchemiker fand die Verunreinigungen innerhalb folgender Grenzen:

Wassergehalt . . .	0,20 —1,00 Proz.
Chlor	0,005—0,050 „
Sulfat	Spuren
Vergasungsrückstand .	0,03 —0,10 „

außerdem meistens eine kleine Menge freier Salpetersäure.

Die Herren Königswarter und Ebell führen in der Preisliste ihrer chemischen Fabrik in Linden vor Hannover, A. 164 vom Februar 1907, S. 44, Ammoniaksalpeter in verschiedenen Formen auf: Gewöhnliche Handelsware zur Fabrikation von Sicherheitssprengstoffen, und reinere

[1]) Privatmitteilung des Herrn T. Fairley in Leedes v. 23. Mai 1907.
[2]) Privatmittteilung v. 31. Mai 1907.

orten für Laboratoriumszwecke. Auf meine Anfrage waren die Herren önigswarter und Ebell so gütig, mir unter dem 29. Juni 1907 lgende Analysen dieser Sorten mitzuteilen:

Ammonium nitricum technicum.

Bestandteile	VI Proz.	VII Proz.	III Proz.	IV Proz.	V Proz.
efunden:					
N_2O_5	65,94	66,30	66,23	66,54	67,58
NH_4	22,32	22,90	22,23	22,30	22,36
Fe_2O_3	0,17	—	0,31	0,14	0,10
Cl	0,75	Spur	0,281	0,43	Spur
SiO_2	0,423	0,45	0,40	—	—
MgO	0,27	—	—	—	—
K_2O	—	0,231	—	0,40	—
Wasser	0,51	1,10	0,54	0,33	0,32
Organische Substanz	Spur	Spur	Spur	—	—
Bemerkungen	Spur CaO	H_2O-reich	Stark braun gefärbt		
araus berechnet:					
$NH_4)NO_3$	97,80	98,18	98,25	98,70	99,53
NH_4Cl	0,654	—	0,43	0,183	—
$(NH_4)_2SO_4$	—	0,30	—	—	—
$Fe_2(NO_3)_6$	—	—	—	—	0,30
Fe_2Cl_6	0,22	—	—	0,284	—
$Fe_2(SO_4)_3$	—	—	0,77	—	—
$MgSO_4$	0,80	—	—	—	—
K_2SO_4	—	0,43	—	—	—
KCl	—	—	—	0,63	—
Wasser	0,51	1,10	0,54	0,33	0,32
	99,984	100,01	99,99	100,127	100,15

Man ersieht aus diesen Analysen, daß die Fabrikation von Ammoniakalpeter der Vollkommenheit bereits sehr nahe gekommen ist.

Zwei Muster des raffinierten Ammoniaksalpeters ergaben den Herren önigswarter und Ebell folgende Analysen:

Ammonium nitricum purum.

Bestandteile	siccum I Proz.	crystallisatum II Proz.
efunden:		
N_2O_5	67,28	67,33
NH_4	22,50	22,51
Cl	0,09	0,038
Wasser	0,02	0,05
Bemerkungen	Ähnlich V	Kleine gut ausgebildete Kristalle

Bestandteile	siccum I Proz.	crystallisatum II Proz.
Daraus berechnet:		
$(NH_4)NO_3$	99,79	99,87
NH_4Cl	0,10	0,04
Wasser	0,02	0,05
	99,91	99,96

Anwendungen. Die sichtbaren Anwendungen des Ammoniumnitrats beschränken sich auf folgende:

1. Es ist das gewöhnliche Rohmaterial zur Darstellung von Stickstoffoxydul oder Lachgas, welches namentlich in der Zahntechnik als Betäubungsmittel dient.[1]) Das Ammoniumnitrat zersetzt sich durch vorsichtiges langsames Erhitzen auf 170° C und mehr in Stickstoffoxydul und Wasser, wie schon angegeben.

2. Zur Herstellung vieler sogenannter „Sicherheitssprengstoffe" für Kohlenbergwerke,[2]) d. h. solcher Sprengstoffe, die bei ihrer Explosion die umgebende Grubenluft nicht so stark erhitzen, daß etwa vorhandene schlagende Wetter dadurch zur Explosion gebracht werden. Ferner zur Herstellung von Blitzpulvermischungen.[3])

3. Als sogenanntes „Gefriersalz" zur Eisbereitung. Die früheste Tabelle über die durch Auflösen von Ammoniumnitrat und Wasser erreichten Temperaturerniedrigungen hat Meidinger veröffentlicht.[4]) Weitere Angaben über Eismischungen finden sich in Wagner-Fischers Chem. Technol. 1889, 321 und in Dammer, Chem. Techn. I, 70. Danach geben 100 g Wasser mit 55 g Ammoniumnitrat eine Lösung, welche erst bei — 16,75° C erstarrt.

4. Zur Darstellung von Ammoniumperchlorat nach dem Verfahren von U. Alvisi, DRP. 103993 vom 10. Juni 1898; Chem. Ind. 1899, 337; und zu manchen anderen chemischen Zwecken.

5. Sehr viel wichtiger aber sind die unsichtbaren Anwendungen im Haushalte der Natur und in der Landwirtschaft. (Siehe Stickstoffdüngung.)

[1]) Dammer, Chem. Techn. I, 339. Auch Chem. Ind. 1894, 240.

[2]) Die geschichtliche Entwicklung der Sicherheitssprengstoffe und die Anforderungen an ihre Eigenschaften sind nach T. Fairley durch G. Döllner, Chem. Ind. 1897, 501 geschildert worden. Die neuesten englischen Sprengstoffe dieser Art sind in der Chem. Ind. 1903, Heft 21 aufgezählt. Auch O. Frank, DRP. 96797 v. 27. Juni 1895; Chem. Ind. 1898, 239; DRP. 112067 v. 9. Aug. 1896, Chem. Ind. 1900, 319 und viele andere; siehe Literatur über Ammoniak.

[3]) Chem. Ind. 1899, 197.

[4]) H. Meidinger, Bad. Gewerbez. 1868, 98; Hofmanns Bericht 1875, I, 78.

Nitrite.

ieines. Nitrite sind Zwischenstufen in der Oxydation des
; zu Nitrat, oder in der Reduktion des Nitrats zu Ammoniak.
:chend können Nitrite sowohl durch Aufbau, wie durch Abbau
Sie finden sich daher auch überall, oder können sich finden,
iiumnitrat vorhanden ist, d. h. in der Luft, im Wasser und in
Erdschichten.[1])
lik und Stanek (Zeitschr. angew. Chem. **1902**, S. 682) haben
ı in der Melasse der Rübenzuckerfabriken gefunden.
ɛer (Chem. Ztg. 1905, **29**, 956) hat salpetrige Säure auch im
aufgesucht.
physikalische oder meteorologische Einwirkungen gehen Nitrite
Nitrate über; durch biologische Einwirkungen dagegen ebenso
itrate wie in Ammoniaksalze. Daher ist es bei der Stickstoff-
er Kulturfelder ziemlich gleichgültig, ob man Salpeter oder
ısulfat anwendet.
lie Zersetzung alkalischer Nitrate vgl. Ray, Journ. Chem. Soc.
77.
werden nirgends aus natürlichem Vorkommen gewonnen,
mer nur künstlich dargestellt.

ımnitrit. Das Natriumnitrit $NaNO_2$ wird dargestellt, indem
enes Natriumnitrat $NaNO_3$ in kleinen Portionen in einen
hessischen Tiegel einträgt. Das 1883 in einer nordfranzösischen
;estellte Rohsalz enthielt:

Natriumnitrit	43,66 Proz.
Natriumnitrat	51,64 „
Chlornatrium	0,65 „
Wasser	3,60 „
	99,55 Proz.

rde durch Auskristallisieren des unzersetzten Nitrats gereinigt.

[1]) vergleiche z. B. F. Sestini über Nitritbildung im Boden (Zeitschr. angew.
:380; 1903, 823).

Berthelot (Bull. Soc. chim. 1874, **21**, 100) hat gefunden, daß die Oxydation von N_2O_3 und N_2O_4 zuerst rasch erfolgt, dann aber schleppend wird. Wenn aber die nitrosen Gase noch heiß, d. h. 100—300° C waren, in Natronlauge absorbiert werden, so erhält man fast reines Nitrit. Z. Elektrochem. **1907**, 284.

J. V. Esop beschrieb 1889 sein Verfahren zur vollständigen Umwandlung des Nitrats in Nitrit. In ruhig schmelzendes Natriumnitrat trug er Platten von möglichst zink- und antimonfreiem Blei in kleinen Stücken ein. Dabei fand folgende Reaktion statt:

$$NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO.$$

Aus der Schmelze wurde durch Auslaugen und Umkristallisieren ein Produkt von 94 bis 96 Proz. $NaNO_2$ erhalten (Zeitschr. angew. Chem. **1889**, 286; Chem. Ind. **1889**, 404).

J. Großmann, DRP. 52260 v. 12. Okt. 1889, schmolz Natriumnitrat mit gereinigten Rückständen des Leblanc-Sodaprozesses:

$$4\,NaNO_3 + CaS = CaSO_4 + 4\,NaNO_2$$

Chem. Ind. **1890**, 204.

Warren (Chem. News, 1891, **63** S. 290) leitet NH_3 mit Sauerstoff oder Luft gemischt über dunkelrot glühenden platinierten Asbest. Dadurch entstehen reichliche Mengen Ammoniumnitrit NH_4NO_2 in Form dicker weißer Nebel. Diese werden in Ätznatronlösung geleitet, in der sie sich zu Natriumnitrit $NaNO_2$ und Ammoniak NH_3 umsetzen. Das letztere wird in den Prozeß zurückgeführt.

Le Roy (Moniteur Scientif. Quesn. [4] **4**, 2, S. 584) mischt feingepulvertes und trockenes $NaNO_3$ mit Schwefelbaryum und trägt das Gemisch in einen dunkelglühenden gußeisernen Tiegel ein:

$$4\,NaNO_3 + BaS = BaSO_4 + 4\,NaNO_2.$$

Die gleichmäßig geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung wird auf 35—45° Baumé konzentriert, worauf $NaNO_2$ auskristallisiert.

Bertsch und Harmsen (DRP. 59228 v. 8. März 1891) ersetzen das teuere Schwefelbaryum durch gemahlenen Bleiglanz. Dabei verläuft die Zersetzung nach der Formel:

$$4\,NaNO_3 + PbS = PbO + Na_2SO_4 + 2\,NaNO_2 + NO + NO_2.$$

Um den Gasverlust zu vermeiden, wird Kalk zugesetzt. Dann verläuft die Reaktion nach:

$$4\,NaNO_3 + PbS + CaO = CaSO_4 + PbO + 4\,NaNO_2.$$

In einem gußeisernen, mit starkem Rührwerke versehenen Schmelzkessel werden 600 kg Chilesalpeter zum Schmelzen gebracht, 30 kg gemahlener Kalk zugemischt und dann eine Mischung aus 80 kg Kalkpulver und 400 kg Bleiglanz zugefügt. Man erhitzt nicht über 400° C. Die erkaltete Schmelze wird mit etwa 1500 l kochendem Wasser ausgelaugt. Der Rückstand an PbO und $CaSO_4$ wird auf Blei oder Bleiacetat verarbeitet. Chem. Ind. **1892**, 132.

M. Goldschmidt in Köpenick bei Berlin (DRP. 83546 v. 29. Nov. 1894; 83909 v. 1. Febr. 1895, Kl. 75; Chem. Ind. 1896, S. 105) reduzieren Nitrat bei Gegenwart von Ätznatron durch Schmelzen mit Formiat:

$$NaNO_3 + HNaO + NaCOOH = NaNO_2 + Na_2CO_3 + H_2O.$$

Die Trennung des Nitrits von der Soda läßt sich durch Kaustifizieren der Lösung oder durch Aussoggen der Soda beim Eindampfen durchführen.

Man braucht das Formiat nicht erst getrennt darzustellen, sondern kann, da es aus Ätznatron und Kohlenoxyd entsteht, bei steigender Temperatur Kohlenoxyd auf die Mischung aus Nitrat und Natronhydrat einwirken lassen. Dabei entsteht zunächst ameisensaures Salz, welches in höherer Temperatur auf das Nitrat einwirkt:

$$NaNO_3 + 2\,HNaO + CO = NaNO_2 + Na_2CO_3 + H_2O.$$

L. G. Paul (Engl. P. 4743 v. 3. März 1896; DRP. 89441 v. 9. April 1896, Kl. 75) erhielt Alkalinitrit, indem er Alkalinitrat mit Ätzkali zusammenschmolz, und der Schmelze unter beständigem Umrühren gepulverten Schwefel in kleinen Portionen zufügte. Er erhielt dieselbe Ausbeute, wenn er ein Gemisch aus trockenem Ätzkali und Schwefel in das geschmolzene Nitrat eintrug. Paul konnte durch dieses Verfahren 90—95 Proz. des Nitrats in Nitrit überführen, während die früheren Verfahrungsweisen mit Sulfiden nur 75 Proz. Ausbeute ergaben. Die Reinigung des gewonnenen Nitrits von dem gleichzeitig entstandenen Natriumsulfat geschah durch fraktionierte Kristallisation.[1])

[1]) Besprochen in der Chem. Rundschau **1896**, S. 67; **Chem. Ind. 1897**, S. 126 und 506.

Das Verfahren von E. Jacobsen, DRP. 86254, werden wir unter Kaliumnitrit anführen.

August Knop in Rheinau (DRP. 93352 v. 16. Febr. 1897; Chem. Ind. **1897**, S. 506; Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 572) reduziert Nitrate bei Gegenwart von Ätzkali durch Kohlenstoff (Koks):

$$2\,NaNO_3 + 2\,HNaO + C = 2\,NaNO_2 + Na_2CO_3 + H_2O.$$

Die Schmelze bleibt noch bei niedriger Temperatur leichtflüssig und soll gute Ausbeute liefern.

Balzer & Co., DRP. 94407, schmelzen Natriumnitrat mit Ätznatron zusammen unter Zufügung von Gußeisenpulver. Zeitschr. f. angew. Chem. **1897**, 702.

Die Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall (DRP. 95885 v. 21. April 1897) haben folgendes Verfahren angegeben:[1] 10 Teile salpetersaures Natron (oder Kali) werden mit 11,5 Teilen Ätznatron (oder Kali) von 90 Proz. in wenig Wasser zu konzentrierter Lösung gebracht. Der Lösung werden unter beständigem Umrühren 2,25 Teile Pyrit in Pulverform zugemischt. Die Masse wird eingedampft und geschmolzen. Hierbei wird die Salpetersäure des Nitrats durch den Schwefel und das Eisen des Schwefelkieses zu Nitrit reduziert. Die Reaktion vollzieht sich glatt unter mäßigem Aufschäumen, so daß man fast theoretische Ausbeuten erhält. Die entstandenen Salze: Nitrite und Sulfate der Alkalien, werden durch Auslaugen der erkalteten Schmelze mit Wasser vom Eisenoxyd und dann voneinander durch Kristallisation getrennt.

G. de Bechi und A. Thibault in Paris (DRP. 97018 v. 20. Juni 1897;[2]) haben folgendes Verfahren beschrieben: 200 kg Ätzkalk werden durch eine konzentrierte wässerige Lösung von 200 kg Natronsalpeter heiß gelöscht. Das erhaltene Produkt wird in einem Retortenofen erhitzt, während gleichzeitig ein kräftiger Strom von kohlenoxydhaltigen Generatorgasen durch die lockere Masse streicht. Nach beendeter Reaktion wird die Masse mit etwa 400 l heißen Wassers behandelt und filtriert. Der Kalküberschuß und das gebildete Calciumcarbonat bleiben ungelöst. Die Nitritlösung wird eingedampft und das Nitrit nach üblichen Methoden gereinigt.

Landshoff und Meyer stellen in ihrer chemischen Fabrik Grünau Natriumnitrit nach folgendem Verfahren her (DRP. 97718 v. 12. Juni 1897):[3] 1850 kg Natronsalpeter werden mit etwa 2500 kg Eisenoxydul gemischt und erhitzt. Bei genügend hoher Temperatur tritt Braunfärbung der Mischung und eine Reaktion wesentlich im Sinne folgender Formel ein:

$$NaNO_3 + 3FeO = Fe_3O_4 + NaNO_2.$$

Elsbach und Pollini (DRP. 100430 v. 23. Febr. 1898)[4] tragen gepulverte Zinkblende in kleinen Mengen in ein schmelzendes Gemisch aus Salpeter und Ätznatron im Verhältnis von 34 : 8 ein. Dabei wird das Nitrat glatt zu Nitrit reduziert, während Zinkoxyd in der dünnbreiigen Masse sich bildet. Zur Reduktion von 100 Teilen Salpeter sind 38 Teile Zinkblende erforderlich.

Gebr. Flick, DRP. 117289 v. 11. März 1900 (Zeitschr. angew. Chem. **1901**, S. 115; Chem. Ind. **1901**, S. 226), leiten möglichst luftfreie schweflige Säure über ein bis nahe zur Sinterung erhitztes Gemenge von Nitrat mit dem Oxyd, Hydrat oder Carbonat eines Alkalis oder Erdalkalis. Sie nehmen an, daß dabei folgende Reaktionen stattfinden:

$$NaNO_3 + SO_2 = NaNO_2 + SO_3$$
$$SO_3 + CaO = CaSO_4.$$

Die Masse, welche Natriumnitrit und Calciumsulfat enthält, wird nach bekannter Weise verarbeitet.

Vanino, Darstellung von Nitriten. Erfindungen, 1901, **28**, 487. Vgl. Vanino und Hauser, Reduktion von Nitraten durch Milchsäure. Zeitschr. analyt. Chem. 1900, **39**, 506.

Nach J. Matuschek[5]) soll dieses Verfahren, welches eine Abänderung des älteren Etard'schen Verfahrens ist, sich nicht bewährt haben. Zur Darstellung von Baryumnitrit, Magnesiumnitrit, Zinknitrit und anderer Nitrite schlägt daher Matuschek vor, das im Handel käufliche Natriumnitrit mit 98 Proz. $NaNO_2$ mit den betreffenden Chloriden umzusetzen, wie in der Darstellung des Konversionssalpeters.

Landshoff und Meyer (DRP. 138029 v. 24. Jan. 1902; Zeitschr. angew. Chem. 1903, S. 20) haben ihr früheres Verfahren durch folgendes ersetzt: Sie zersetzen Salpeter

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **1898**, S. 94; Chem. Ind. **1898**, 143.
[2]) Chem. Ind. **1898**, S. 239.
[3]) Zeitschr. angew. Chem. **1898**, S. 516; Chem. Ind. **1898**, 360.
[4]) Chem. Ind. **1899**, S. 37 und 38.
[5]) J. Matuschek, Chem. Ind. **1902**, S. 207 und Österr. Chem.-Zeit. 1902, Nr. 3 und 5, S. 55.

durch Zufügen von Natriumsulfit bei einer Temperatur, die 420° C nicht übersteigen darf, und erhalten eine Ausbeute von 98 Proz. an Nitrit.

Jac. Großmann, DRP. 160671 v. 12. Mai 1903 (12i), stellt Alkalinitrit dar durch Schmelzen von Alkalinitrat mit Graphit und einem Metalloxyd. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1151.

Vogel stellte die Nitrite von Strontium, Calcium, Magnesium, Beryllium, Zink, Cadmium, Lithium und Thallium dar. Zeitschr. anorg. Chem. 1903, 35, 385.

E. Müller und J. Weber (Z. Elektrochem. 1903, 9, 955 und 978; Zeitschr. angew. Chem. 1904, S. 304—305) haben Versuche angestellt, um Nitrit durch elektrolytischen Abbau des Nitrats darzustellen. Sie waren aber mit den Ergebnissen nicht zufrieden. Auch die Untersuchungen von W. J. Müller (Zeitschr. angew. Chem. 1904, S. 305) lassen die technische Darstellung von Nitrit durch Elektrolyse als wenig aussichtsvoll erscheinen.

Friedrich Bayer & Co., Farbenfabriken in Elberfeld (DRP. 168272 v. 20. Febr. 1903; Zeitschr. angew. Chem. 1906, S. 1941) leiten ein Gemisch aus Ammoniakgas mit einem Überschuß an Sauerstoff oder Luft bei Temperaturen zwischen 600 und 750° C über Oxyde der Schwermetalle, wie z. B. Eisenoxyd oder Kupferoxyd. Man arbeitet zweckmäßig mit Gasen, die 4—5 Vol.-Proz. NH_3 enthalten. Bei Temperaturen über 650° C wird das Ammoniak des erwähnten Gasgemisches nicht in Salpetersäure, sondern fast ausschließlich in salpetrige Säure übergeführt.

Letztere wird nach dem Abkühlen der Gase in alkalischen Absorptionsmitteln aufgefangen.

C. F. Boehringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim (DRP. 174737 v. 27. Nov. 1903 (12i); Chem. Ind. 1906, S. 511) reduzieren Alkalinitrat in nahezu siedender Lösung durch kathodisch entwickelten Wasserstoff oder durch das an einer Quecksilber-Kathode sich bildende Alkalimetallamalgam. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1065.

Kunheim & Co. in Rheinau bei Mannheim (DRP. 175096 v. 1. Mai 1904 (12i); Chem. Ind. 1906, S. 511) reduzieren schmelzendes Nitrat bei Gegenwart von Ätzalkali durch elektrolytisch abgeschiedenes fein verteiltes Kupfer. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1065.

Marie und Marquis berichteten über die Einwirkung von Kohlensäure auf Lösungen von Natriumnitrit. Compt. rend. 1904, 138, 694.

Max Binsfeld in Köln (DRP. 168450 v. 1. Sept. 1904, Kl. 12i; Chem. Ind. 1906, S. 181; Zeitschr. angew. Chem. 1906, S. 1942) reduziert Salpeter mit Zink in ammoniakalischer Lösung. Bei Temperaturen zwischen 40 und 50° C findet die Reduktion des Nitrats rasch und nahezu vollständig zu Nitrit statt. Mitunter ist sogar Abkühlung erforderlich.

Aktieselskabet det Norske Kvaelstofkompagnie und Eyde, Engl. Pat. 28613 v. 1904: Verfahren zur Darstellung von Nitrit. Sie leiten heiße nitrose Gase direkt in Natronlauge:

$$2\,NO + O + 2\,HNaO = 2\,NaNO_2 + H_2O.$$

E. Müller und F. Spitzer (Zeitschr. Elektrochem. 1905, 11, 509; Zeitschr. angew. Chem. 1906, S. 299) besprechen die elektrolytische Reduktion der Nitrate zu Nitriten, und empfehlen schwammförmiges Silber als Kathode. Mit schwachem Strom konnten sie eine ammoniakalische Natronlauge nahezu vollständig in Nitrit überführen (ebendort 1906, 1105.

Die auf elektrischem Wege nitrifizierte Luft wird unmittelbar, am besten nach rascher Abkühlung (also ohne Einschaltung von Sammelräumen) in Natronlauge geleitet. Dadurch wird eine Absorption der nitrosen Gase erreicht, bevor sie sich zu Salpetersäure oxydiert haben. Auf diese Weise wird Nitratbildung vermieden (Schwedisches Pat. 21089 v. 28. Dez. 1904; Chem.-Zeitg. Rep. v. 15. Sept. 1906).

G. de Bechi über Darstellung von Natriumnitrit durch Elektrolyse (Bull. Rouen 1905, 33, 319).

G. de Bechi, Nouveau mode de fabrication du nitrite de soude (en ajoutant peu à peu du sulfure de calcium à du nitrate de soude en fusion). Bull. Rouen 1906, 34, 375.

Formation des nitrites. (Reduisant le nitrate de soude par le coke et les déchets de fer à 350° C.) Bull. d'encouragem. 1906, 108, 998.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. (DRP. 188188 v. 27. Januar 1906; Engl. Pat. 4219 von 1906; Franz. Pat. 363643 v. 1906; Schwed. Pat. 21593; Italien. Pat. v. 7. März 1906) beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Darstellung von Nitriten. Z. Elektrochem. 1907, 284.

Schönewald, Elektrolytische Nitritbildung. Arb. Pharm. Inst. 1906, 3, 13.

Ch. Couchet und W. Chauffat in Genf, Darstellung von Nitrit durch Elektrolyse von Nitratlösungen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 410.

Schönherr und Gaus, Amer. Pat. 871040 v. 19. Nov. 1907. Nitrite.

Das in den 90er Jahren im Handel vorkommende Natriumnitrit enthielt 94—95 Proz. $NaNO_2$. Ein Muster wies nach Landolt (Zeitschr. angew. Chem. 1891, S. 633) folgende Bestandteile auf:

Natriumnitrit	94,14 Proz.
Natriumnitrat	2,38 „
Natriumsulfat	1,20 „
Chlornatrium	0,06 „
Wasser	2,08 „
Unlösliches	Spuren
	99,86 Proz.

Nach J. Matuschek (Chem. Ind. **1902**, S. 208) enthält das Natriumnitrit des Handels gegenwärtig gewöhnlich 98 Proz. $NaNO_2$.

Von den Anwendungen des Natriumnitrits außerhalb der Anilinfarbenindustrie kann hier das Verfahren von E. Tabary in Paris, DRP. 101 285 vom 29. August 1897 (Chem. Ind. **1899**, 99) erwähnt werden. Tabary will Flachs, Leinen u. dgl. mittels Natriumnitrit bleichen, doch ist noch eine nachfolgende Bleiche mit Chlor erforderlich.

Goerlich und Wichmann, DRP. 87 135 vom 28. April 1895 (75) wollen Nitrite durch Schwefelwasserstoff reduzieren, um Ammoniak und Schwefel zu erhalten:

$$NaNO_2 + 3\,H_2S = HNaO + 3\,S + NH_3 + H_2O$$

Chem. Ind. **1896**, 420.

Divers und Haya haben die Reaktionen zwischen salpetriger Säure und Sulfiten untersucht. Journ. Chem. Soc. 15. März 1900; Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 371.

J. Matuschek benutzte Natriumnitrit und Eisenchlorid, um Stickoxyd und Untersalpetersäure darzustellen. Chem.-Ztg. 1905, **29**, 31.

Nach Guillet (Zeitschr. angew. Chem. **1900**, S. 910) erzeugte man in Frankreich 1899: 600 t Natriumnitrit.

In den Handelsausweisen werden die Nitrite gewöhnlich mit anderen Salzen zusammen aufgeführt, so daß die Mengen nicht ersichtlich sind. Die Vereinigten Staaten erheben einen Einfuhrzoll von 2 ½ Cents für das Pfund Natriumnitrit und geben daher auch die Mengen an. Nach The foreign commerce and navigation of the United States wurden folgende Mengen Natriumnitrit eingeführt:

Jahr	Einfuhr		Jahr	Einfuhr	
	Pfunde	Dollars		Pfunde	Dollars
1899	5455	298	1903	259372	13244
1900	308386	15838	1904	494235	23788
1901	90125	4642	1905	627446	29500
1902	87860	4512	1906	858533	40751

Ausfuhren sind nicht angegeben. Die Produktion im Inlande ist nicht bekannt.

Kaliumnitrit. Das Kaliumnitrit KNO_2 wird aus KNO_3 ebenso dargestellt, wie das Natriumnitrit aus $NaNO_3$, oder durch Schmelzen mit Blei- oder Kupferdrehspänen. Die zur Darstellung des Natriumnitrits angeführten Methoden können daher auch zur Darstellung von Kaliumnitrit benutzt werden. Nur das Verfahren von Emil Jacobsen

(DRP. 86254 vom 24. März 1895; Chem. Ind. **1896**, S. 267; **1897**, S. 392) scheint mehr für Herstellung von Kaliumnitrit geeignet zu sein. Jacobsen reduziert den Kalisalpeter durch Schmelzen mit Calciumcarbid:

$$5\ KNO_3 + CaC_2 = 5\ KNO_2 + CaCO_3 + CO_2$$

Edward Divers führte in der Royal Society am 15. Februar 1900 (Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 272) an, daß das Kaliumnitrit des Handels etwa 3 Teile Nitrit und 1 Teil Nitrat enthält. Es löst sich in dem vierten Teile seines Gewichts Wasser. Das reine Nitrit braucht ein Drittel seines Gewichts; das reine Nitrat sein vierfaches Gewicht Wasser zur Auflösung.

Anwendung findet das Kaliumnitrit in äquivalenter Mischung mit Salmiak zur Darstellung von reinem Stickstoff nach den Verfahrungsweisen von Corenwinder, Knapp und Tichborne.[1])

Ammoniumnitrit. Das Ammoniumnitrit $(NH_4)NO_2$ mit dem Mol.-Gew. 64 hat einen Gehalt von 43,75 Proz. Gesamtstickstoff, 6,25 Proz. Wasserstoff und 50 Proz. Sauerstoff. Es ist eine Zwischenstufe zwischen Ammoniak und Ammoniumnitrat, und entsteht ebenso leicht durch Aufbau von der ersten, wie durch Abbau von der letzteren Stufe her. Es findet sich daher nahezu überall, wo Ammoniumnitrat vorhanden ist, also in der Luft, im Wasser und im Erdboden.

Entstehung. Das Ammoniumnitrit entsteht durch Oxydation des Ammoniaks durch Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd (Weith, Ber. chem. Ges. 1874, 7, 1481, 1745). Nach Zöller und Grete auch beim Verbrennen von reinem Wasserstoff in reiner Luft (Ber. chem. Ges. 1877, 10, 2144). O. Loew beobachtete, daß atmosphärischer Stickstoff durch Platinmohr bei Gegenwart von Natronlauge in salpetrige Säure und Ammoniak übergeführt wird. Ber. chem. Ges. **1890**, 1443; Zeitschr. angew. Chem. **1890**, 662. Warren beobachtete 1891 die Bildung von Ammoniumnitrit bei Berührung von Ammoniak mit ausgeglühtem Platinasbest (Pharm. J. Trans. **53**, 798; Chem. Zentr. **1894** (1), 853). Sehr viel wichtigere Bildungsweisen aber beruhen auf biologischen Vorgängen.

Darstellung. Berzelius und Berthelot fällten Lösungen von Blei- oder Baryumnitrit durch Ammoniumsulfat, oder auch Silbernitrit durch Salmiak (Ber. chem. Ges. 1873, **6**, 1559). Billiger, aber unvollständiger dürfte die Umsetzung zwischen Kaliumnitrit und Ammoniumsulfat sein. Corenwinder, Knapp und Tichborne benutzten die Umsetzung zwischen KNO_2 und NH_4Cl.

E. Carez, DRP. 48278 vom 22. Dezember 1888, stellte zunächst Baryumnitrit her, und setzte dieses mit Ammoniumsulfat um. W. J. **1889**, 359.

Millon leitete die durch Erhitzen von Bleinitrat entstehenden nitrosen Dämpfe in Ammoniaklösung, ließ die Lösung über gebranntem Kalk verdunsten, und erhielt ein Gemenge aus Ammoniumnitrat und Ammoniumnitrit.[2]) Statt Untersalpetersäure anzuwenden, täte man besser, möglichst reine salpetrige Säure oder eine Mischung aus Stickoxyd und Luft in mäßig starke Ammoniaklösung bis nahe zur Sättigung zu leiten, Temperaturerhöhung zu vermeiden, und die verdünnte Lösung unter vermindertem Druck einzuengen, wobei das überschüssige Ammoniak fortginge.[3])

[1]) O. Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie. Stuttgart **1894**, II, 1.
[2]) Dammer, Handb. der anorganischen Chem. 1894, II, 1, S. 270 und 1903, IV, S. 475.
[3]) Vgl. Reik, Verhalten der Ammoniumsalze unter vermindertem Druck. Monatshefte Chemie, Wien 1902, **23**, 1033.

Warren (l. c.) leitete Ammoniakgas mit Luft gemischt durch eine mit Platinasbest locker gefüllte Röhre, die an einer Stelle erhitzt wurde, um die Reaktion einzuleiten. Das Ammoniumnitrit erschien am Austritt in Form von dicken Wolken.

Sörensen stellte es rein dar durch Behandlung von Ammoniumcarbonat mit nitrosen Dämpfen und darauffolgender Behandlung mit Alkohol und Äther (Zeitschr. anorgan. Chem. 7, 33).

Eigenschaften. Das Ammoniumnitrit ist eine kristallinische, aber zugleich elastische und zähe Masse, die an der Luft rasch zerfließt. Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen in Stickoxydul, Ammoniak und Wasser, und zwar nach Löw bei Berührung mit Platinasbest schon bei gewöhnlicher Temperatur (Ber. chem. Ges. 1890, 23, 3018). Es detoniert durch rasches Erhitzen auf 60° C oder durch Schlag sehr heftig (Berthelot, Ber. chem. Ges. 1873, 6, 1559).

Wegen dieser Eigenschaften kommt das Ammoniumnitrit gewöhnlich nur in Form von ungefährlicher wässeriger Lösung in den Handel.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft des Ammoniumnitrits ist jedoch, daß es bei langsamem Erhitzen, oder beim Erhitzen der wässerigen Lösung in Stickstoff und Wasser zerfällt:

$$(NH_4)NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

und zwar um so rascher, je konzentrierter die Lösung ist, wie schon Berzelius 1841 beobachtet hatte (Gilb. Ann. 40, 200). Dies ist die umgekehrte Reaktion Schönbeins, der gefunden hatte, daß der Luftstickstoff sich unter Umständen direkt mit den Elementen des Wassers zu salpetrigsaurem Ammoniak vereinigen kann:

$$2N + 2H_2O = (NH_4)NO_2.$$

In kleinstem Maße tritt diese Reaktion bei jeder Verdampfung von Wasser an der Luft ein. Reichlicher unter dem Einfluß des elektrischen Funkens oder der stillen elektrischen Entladung. Sie ist aber immer unvollständig, weil die Gegenreaktion der Zersetzung durch diese Agentien bald eintritt.

Trotz dieser Zersetzung gelang es Bohlig, die wässerige Lösung des Ammoniumnitrits zu konzentrieren (A. 125, 25).

Wenn man diese Eigenschaft des Ammoniumnitrits zur Darstellung von reinem Stickstoff benutzen will, so sucht man, die Zersetzung zu beschleunigen. Angeli und Boeris und auch Wegscheider erreichten eine raschere Zersetzung durch Zumischung gleichioniger Salze (Zeitschr. physik. Chem. 36, 543).

Arndt untersuchte die Bedingungen, von denen die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits in wässeriger Lösung abhängig ist. Zeitschr. physik. Chem. 39, 64; 1903, 45, 570; Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1073.

G. v. Knorre veröffentlichte eine mustergültige Studie über die Darstellung von Stickstoff aus Ammoniumnitrit. Chem. Ind. 1902, 531 und 550.

A. A. Blanchard studierte die Zersetzung des Ammoniumnitrits. Zeitschr. physik. Chem. 1902, 41, 681 und 1905, 51, 117.

Veley besprach die Bedingungen der Zersetzung des Ammoniumnitrits. J. Chem. Soc. 1903, 83, 736.

Reichard prüfte die sauren Reaktionen der Ammoniumsalze gegen den blauen Lackmusfarbstoff. Chem.-Ztg. 1903, 27, 1105.

Hodkinson und Coote teilten einige Reaktionen zwischen Ammoniaksalzen (Ammoniumnitrat und schmelzendem Ammoniumnitrit) und Metallen mit. Chem. News 1904, 90.

142. Man braucht die Konstitutionsformel des Ammoniumnitrits bloß empirisch zu schreiben um das Bild einer Säure oder des Stickstoffhydrats zu erhalten:

$$(NH_4)NO_2 = H_4N_2O_2 = 2(H_2NO) = 2H(HN)O.$$

Das Molekül des Ammoniumnitrits scheint ebenso beweglich und zu Umlagerungen bereit zu sein, wie das Molekül des Ammoniumnitrats. Man vergleiche dazu auch die Untersuchungen von Wieland über eine neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure in den Ber. d. d. chem. Ges. 1903, **36**, 2558.

Biltz und Gahl untersuchten den Zerfall des in Wasser gelösten Ammoniumnitrits. Zeitschr. Elektrochem. 1905, **11**, 409.

Abegg, Selbstzersetzung der Nitrite und ein dabei auftretendes Gleichgewicht. Z. Elektrochem. 1906, **12**, 592.

W. Ostwald, Allgemeine Betrachtungen über Katalysatoren. Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 2113.

Nitritbestimmung. Die Untersuchung der Nitrite erfolgt gewöhnlich durch Titration in saurer Lösung bei 30—40° C mit Permanganatlösung, ev. unter Anwendung eines Überschusses und Zurücktitrieren mit Eisenoxydulsalzlösung.

J. V. Esop gab dafür folgende Reaktionsformel an:

$$5NaNO_2 + 3H_2SO_4 + 2KMnO_4 = K_2SO_4 + 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

(Zeitschr. angew. Chem. **1889**, 286; Chem. Ind. **1889**, 404).

G. Lunge hat dieses Verfahren ausführlich beschrieben (Zeitschr. angew. Chem. 1891, S. 629). G. v. Knorre (Chem. Ind. **1892**, S. 225; **1893**, S. 48) hat diese Methode mit anderen verglichen.

G. Lunge und Lwoff, Zeitschr. angew. Chem. **1894**, 348, änderten die älteren Methoden von Ilosvay und von Gries ab und schlugen ein neues kolorimetrisches Verfahren vor. Für letzteres gab G. Lunge (Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 283) noch genauere Vorschriften.

Ch. M. v. Deventer (Chem. Ind. **1894**, S. 254) bespricht die schon 1851 von Schäffer angegebene Nitritreaktion: Wenn man zu einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumnitrit einige Tropfen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium), und dann ein wenig Essigsäure zufügt, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb. Das Ferrocyankalium geht dabei in Ferricyankalium (rotes Blutlaugensalz) über, während das Nitrit unter Abspaltung von Stickoxyd sich in Acetat umsetzt:

$$2K_4FeCy_6 + 2HNO_2 + 2C_2H_4O_2 = K_6Fe_2Cy_{12} + 2KC_2H_3O_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Nitrate werden von dieser Reaktion nicht berührt, bei der nur der in Form von Nitrit vorhandene Stickstoff vollständig in Stickoxydgas übergeführt wird. Man kann hiernach also Nitrat und Nitrit nebeneinander bestimmen (Genaueres in Ber. d. chem. Ges. **1893**, Band 26, S. 589, 932 und 958).

Dasselbe Ziel verfolgte schon Greitherr mit Hilfe von Eisenchlorür (Chem. Ind. **1887**, 326).

B. Grützner (Zeitschr. angew. Chem. **1898**, S. 307) löst 0,1—0,2 g des zu untersuchenden Nitrits in 500 cm Wasser, fügt 0,5 g Kaliumchlorat und ein gemessenes Volumen Zehntelnormal-Silberlösung zu. Darauf säuert er mit Salpetersäure an, schüttelt heftig und titriert nach einigen Minuten den Überschuß der Silberlösung mit Chlornatriumlösung zurück.

Auch T. C. Day wollte das Nitrit neben Nitraten und Chloriden direkt mit Hilfe von Chlorammonium bestimmen:

$$KNO_2 + NH_4Cl = KCl + 2H_2O + N_2.$$

Chem. Ind. **1890**, 91. Siehe auch Gailhat 1900.

L. Gailhat (J. de pharmacie 1900 (6) **12**, 9; Chemical News **82**, 87; Zeitschr. angew. Chem. **1900**, S. 1185) fand, daß man eine regelmäßige Entwicklung von Stickstoff hervorbringt, wenn man eine neutrale, konzentrierte und kochende Lösung von Chlorammonium nach und nach mit einer neutralen Nitritlösung versetzt:

$$NH_4Cl + NaNO_2 = NaCl + 2H_2O + N_2.$$

Der entwickelte Stickstoff kann in dem Schloesingschen gasometrischen Apparat gemessen werden.

Erdmann, Neue Reaktion zur Bestimmung kleiner Mengen salpetriger Säure. Ber. chem. Ges. 1900, **33**, 210.

Romijn, Über die Bestimmung von salpetriger Säure nach Erdmann. Chem.-Ztg. 1900, **24**, 145.

P. Gerlinger (Zeitschr. angew. Chem. **1901**, S. 1250) hat das Verfahren von Gailhat urch zahlreiche Vergleichsanalysen geprüft und für gut befunden.

M. C. Schuyten (Chem.-Ztg. **20**, S. 722) und C. Reichard (Chem.-Ztg. **28**, S. 339) achen Mitteilungen über den qualitativen Nachweis von Nitriten durch Antipyrin.

G. Schultz, Bestimmung der salpetrigen Säure im Natriumnitrit. Zeitschr. Farbenhem. **1902**, 1, 37.

J. Matuschek (Chem. Ind. **1902**, S. 211) kehrte jedoch bei seinen Nitrituntersuchungen ur Permanganatmethode zurück.

G. Lunge und L. W. Winkler (Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 1, 170 und 241) eilen ihre Untersuchungen über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Brucin mit.

G. Lunge (Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 509) bespricht das Verhalten der salpetrigen äure gegen Methylorange.

Wegener, Analyse des Natriumnitrits mittels Permanganat oder Sulfanilsäure. Z. nalyt. Chem. 1903, **42**, 157.

Der 39. Jahresbericht des Oberinspektors der chemischen Fabriken Englands über das Jahr 1902 (London 1903, Eyre und Spottiswoode) enthält S. 18—56 ehr ausführliche Untersuchungen über die Reaktionen zwischen salpetriger Säure und schwefiger Säure oder deren Salzen in wässeriger Lösung. Diese Untersuchungen wurden zu dem weck angestellt, um die Methoden zu prüfen, welche zur Bestimmung der Acidität der Endase der Schwefelsäurefabriken benutzt werden.

Richardson und Hollings beschreiben eine kolorimetrische Methode zur Betimmung von Nitrit und Nitrat im Wasser mit Hilfe von Sulfanilsäure und α-Naphtylaminlösung. . Soc. Chem. Ind. **1903**, 616; Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 1232.

C. Reichard bespricht die Nitritreaktion mit Antipyrin. Chem.-Ztg. **28**, 339; Zeitschr. ngew. Chem. **1904**, 1726. S. oben.

G. Lunge zieht die Permanganatmethode der Bestimmung durch Sulfanilsäure vor. Chem.-Ztg. **28**, 501; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 220.

Blunt, Nachweis von Nitriten im Trinkwasser mittels Ferrocyankalium. Apothek.-Ztg. 904, **19**, 152.

Phelps, Bestimmung von Nitriten unter Luftabschluß. Chem. News 1904, **90**, 114.

G. Barbieri (Chem.-Ztg. 1905, **29**, 668; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, S. 1151 und 775; **1906**, 480) empfiehlt, Nitrite mit einer Lösung von Cerosulfat zu titrieren. Dabei geht lie orangefarbige Cerosulfatlösung in farblose Cerisulfatlösung über:

$$KNO_2 + 2Ce(SO_4)_2 + H_2O = KNO_3 + Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4.$$

Legler (Pharm. Zentralh. 1905, **46**, 181) bespricht die Bestimmung der salpetrigen Säure nach der Trommsdorffschen Methode.

Alvarez (Chem. News 1905, **91**, 155) bespricht die Reaktion zwischen Nitriten und Diphenylamin.

Raikow (Pharm. Zentralh. 1905, **46**, 913), über die Erkennung der salpetrigen Säure neben Salpetersäure mittels Diphenylamin.

Weston, Bestimmung des Stickstoffs im Wasser als Nitrit. J. Am. Chem. Soc. 1905, **27**, 281.

W. P. Mason (Zeitschr. angew. Chem. **1906**, S. 293) macht bei Nitritbestimmungen darauf aufmerksam, daß destilliertes Wasser, welches mit der Luft des Laboratoriums in Berührung war, stets Spuren von Nitrit enthält, herrührend von den im Laboratorium brennenden Gasflammen.

E. Mohr (Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 307) erörtert die Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige Aminopyrazole.

M. Busch bestimmt Nitrit neben Nitrat mittels Wasserstoffsuperoxyd. Ber. d. d. chem. Ges. 1906, **39**, 1401; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 538.

Meisenheimer und Heim (Ber. chem. Ges. 1905, **38**, 3884; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 764 und 765; **1907**, 75) haben ein verwandtes Verfahren beschrieben, bei welchem sie das entwickelte Stickoxydgas maßen. Das gleichzeitig ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung zu titrieren, was schon 1879 Leeds vorgeschlagen hatte, und Raschig jetzt wieder vorschlägt, halten sie nicht für genau.

F. Raschig (Ber. chem. Ges. 1905, **38**, 3911; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 705; **1907**, 75) will die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Jodwasserstoffsäure benutzen, um Nitrit neben Nitrat zu bestimmen.

Silberrad and Smart, Removal of nitrous acid from concentrated nitric and sulphuric acid. J. Soc. Chem. Ind. 1906, **25**, 156.

Busch, Oxydation der salpetrigen Säure durch Wasserstoffsuperoxyd; Bestimmung von Nitrat neben Nitrit. Ber. chem. Ges. 1906, **39**, 1401.

C. J. Reichardt, Nachweis von Nitraten im Harn. Pharm. Ztg. 1906, **51**, 1033; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1534.

E. Rupp, Titration mit alkalischer Permanganatlösung. Zeitschr. analyt. Chem. 1900, 45, 687; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1109.

M. E. Voisenet (Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 79) teilt eine empfindliche Reaktion zwischen Nitriten und Formaldehyd mit.

Dan Radulescu (Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 83) beschreibt eine charakteristische Reaktion zwischen Natriumnitrit und Morphium.

Dr. Brennecke, An Bord S. M. S. „Planet", benutzte die Methode von Dr. Raben, um die Mengen des Ammoniaks, der Nitrite und Nitrate im Meerwasser zu ermitteln.[1])

G. Lunge und E. Berl, Bestimmung der Oxyde des Stickstoffs (Nitrite neben Nitraten). Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1713.

Jac. Litzendorff, Über die Verwendung des Nitrons zur Bestimmung der Salpetersäure im Boden und in Pflanzen. Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 2209.

---

[1]) Brennecke, Annalen der Hydrographie **1906**, IV u. fg. Deutsche Kolonialzeitung **1907**, S. 129.

Salpetersäure.

Die Schilderung der Fabrikation von Salpetersäure durch Zerzung von Natronsalpeter mit Schwefelsäure und Kondensation der überstillierenden Dämpfe gehört nicht in den Rahmen dieses Buches. Verser muß dieserhalb auf Dammer's Technologie Band I, S. 314—338 rweisen. Seit 1895 hat die Fabrikation sehr beträchtliche Fortschritte macht, namentlich um den vermehrten Bedarf zu decken, der durch nführung des rauchschwachen Schießpulvers eingetreten ist. Verfasser rf diese Fortschritte aber noch nicht bekannt machen, und muß sich rauf beschränken, nur die Literatur über Salpetersäure seit 1895 und nige Nachträge anzuführen.

Literatur. Weidig und Remmey, Engl. Pat. 1082 v. 24. Jan. 1888, beschreiben en Absorptionsturm aus Steinzeug zur Kondensation von Salpetersäure und Salzsäure. Es rden zwei solcher Türme von je 6 Fächern miteinander verbunden.

C. Ulsch, Salpetersäurebestimmung. Chem. Ind. **1891**, 138, 367; man vgl. auch die heren Nachweise.

Änderung der Dichte der Salpetersäure durch die Absorption von N_2O_4. Zeitschr. gew. Chem. **1892**, 10 und 330.

H. A. Frasch, DRP. 82573 v. 26. Mai 1893 (Chem. Ind. **1896**, S. 30), will den ßen Salpetersäuredämpfen durch Schwefelsäure, etwa in einem Kolonnenapparat, den sergehalt entziehen, um durch Kondensation der getrockneten Gase sofort konzentrierte lpetersäure zu erhalten.

Manning Prentice (DRP. 79645 v. 13. Sept. 1893; Chem. Ind. **1895**, S. 232) beschreibt seinen Apparat zur kontinuierlichen Zersetzung von Natronsalpeter mit Schwefelsäure; stehend aus einer horizontalen Retorte mit fünf Abteilungen, deren Scheidewände bis nahe f den Boden reichen.

William Garroway (DRP. 79699 v. 9. Mai 1894; Chem. Ind. **1895**, 232) will ein emisch aus Alkalinitrat und einer alkalischen Erde (Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia) mit erhitztem Wasserdampf behandeln, wobei Salpetersäure entweicht. Angaben über den folg stehen noch aus.

Darling und Forrest, Engl. Pat. 5808 von 1894 (Chem. Ind. **1895**, 247), bereiten lpetersäure und Metalle aus geschmolzenen Nitraten in Doppelzellen aus Aluminium, in iche das Nitrat unter Luftabschluß durch einen Trichter einfällt. Jede Zelle enthält eine ohlen- und eine Platinelektrode.

A. Campbell und A. Walker, Engl. Pat. 9782 v. 19. Mai 1894 (Chem. Ind. **1895**, 3), zersetzen Salpeter durch saures Sulfat bei 350 -450° C. Auf dieselbe Weise wollen auch Salzsäure gewinnen, indem sie Chloride statt des Salpeters verarbeiten. Dieses rfahren ist tatsächlich erfolgreich.

Dieterle und Rohrmann, DRP. 85240 v. 10. Juli 1894 (Chem. Ind. **1896**, 186), llen durch das Gemisch aus Chilisalpeter und Schwefelsäure gleich anfangs einen Strom rter Gase durchtreiben, um Chloride und niedere Oxyde des Stickstoffs fortzuführen, so später nur reine Salpetersäure überdestilliere.

Siemens und Halske in Berlin, DRP. 85103 v. 3. Aug. 1894 (Chem. Ind. **1896**, 5), stellen Salpetersäure synthetisch aus dem Stickstoff der Luft und Sauerstoff durch kle elektrische Entladungen bei Gegenwart von Ammoniakgas dar. Vorheriges Ozoni-

sieren ist vorteilhaft. Die Gase müssen trocken sein. An den Wänden des Apparats setzt sich festes Ammoniumnitrat ab.

W. Garroway, Engl. Pat. 2466 v. 5. Febr. 1895 (Chem. Ind. **1896**, 36) erhitzt äquivalente Mengen von Natronsalpeter mit Eisenvitriol oder Aluminiumsulfat in gußeiserner Retorte auf helle Rotglut. Salpetersäure und salpetrige Säure destillieren über, während Natriumsulfat mit Eisenoxyd oder Tonerde zurückbleiben.

Verein chemischer Fabriken in Mannheim, DRP. 85042 v. 22. März 1895 (Chem. Ind. **1896**, 186), schalten zwischen Destilliergefäß für Abfallsäure und Schwefelsäure und dem Kondensator einen auf 85° C gehaltenen Dephlegmator mit Rücklauf ein, um sofort hochgrädige Salpetersäure zu erhalten.

Baynes & Co., Engl. Pat. 7273 v. 9. April 1895 (Chem. Ind. **1897**, 162), erhitzen Chilisalpeter mit Eisenoxyd. Der Rückstand von alkalischem Ferrit wird ausgelaugt, um Ätznatron und Eisenoxyd zu erhalten.

C. Dreyfus, Engl. Pat. 13826 v. 19. Juli 1895 (Chem. Ind. **1897**, 238), zersetzt Alkalinitrat durch Schwefelsäure unter vermindertem Druck bei 170—190° C.

Fr. Valentiner, DRP. 88321 v. 29. Sept. 1895 (Chem. Ind. **1897**, 18); Zusatz zu dem DRP. 63207 v. 8. Sept. 1891; will verdünnte Salpetersäure oder Abfallsäure im luftverdünnten Raum destillieren, um sogleich reine konzentrierte Salpetersäure darzustellen.

Stevenston und Donald, Engl. Pat. 23819 v. 12. Dez. 1895 (Chem. Ind. **1897**, 139), erhitzen Chilesalpeter mit Manganoxyd in einem Muffelofen, und leiten die nitrosen Dämpfe in einen Oxydationsturm, der mit Salpetersäure und Wasser beschickt wird. Die kondensierte verdünnte Salpetersäure soll durch Destillation mit Schwefelsäure konzentriert werden. Der Rückstand im Muffelofen aus Ätznatron und Manganoxyd wird mit Wasserdampf und Luft behandelt, das Ätznatron ausgelöst, und das Manganoxyd in den Prozeß zurückgenommen.

Deutsche Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld, DRP. 89025 (Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 144) empfiehlt eine Kondensationskolonne, welche besonders zur Überführung nitroser Dämpfe in Salpetersäure geeignet sein soll.

Bericht über Salpetersäure (Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 232).

Ch. Francke (Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 259) bespricht die neueren Verfahrungsweisen der Salpetersäurefabrikation.

E. Bohlig (Zeitschr. analyt. Chem. **1898**, 498) bestimmt die Salpetersäure in Wasser, indem er den Verdampfungsrückstand mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und das freiwerdende Chlor mit Ferrocyankalium titriert.

Konrad Francke, Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 269, 779 und 1003, gibt einen ausführlichen Bericht über seine Untersuchungen über das Verfahren von Dr. Valentiner zur Darstellung von Salpetersäure; zum Teil auch Dr. Bergmann.

J. V. Skoglund, DRP. 104357 v. 6. Okt. 1897 und 105704 v. 6. Okt. 1897 (Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 907 und 1063; Chem. Ind. **1899**, 464 und 516), will die Kondensation der Salpetersäuredämpfe staffelweise bewirken.

Baker und Adamson, DRP. 104672 (Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 832) beschreiben einen Apparat zur Destillation verdünnter Säure.

Die Chemische Fabrik Rhenania, DRP. 106962 v. 8. März 1898 (Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1138; Chem. Ind. **1900**, 29), beschreibt ihr Verfahren zur Darstellung hochprozentiger Salpetersäure.

E. Hartmann wendet zum Dichten der Apparate einen Kitt aus Asbest und Wasserglas an.

Izidore und Biscons, DRP. 106022 v. 21. Okt. 1898 (Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1140; Chem. Ind. **1899**, 555) beschreiben ihr Verfahren zur Wiedergewinnung der nitrosen Gase der Schwefelsäurefabrikation.

Dr. R. Cellarius und C. Lehmann, DRP. 106023 v. 28. Januar 1899 (Chem. Ind. **1899**, 556), Steinzeuggefäße zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten. Diese Gefäße sind später noch verbessert worden (Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1064).

G. v. Knorre (Chem. Ind. **1899**, 254—260) teilt seine Untersuchungen über die Bestimmung von Salpetersäure bei Gegenwart von Ammoniak und Hydroxylamin mit. Diese Körper entstehen bei der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure (Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 786).

G. Glock, DRP. 110254 v. 31. Januar 1899 (Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 373; Chem. Ind. **1900**, 206) will die Bildung von Bisulfat vermeiden, indem er Salpeter auf 120 bis 250° C erhitzt, und erst dann Schwefelsäure zufließen läßt. Er erhält neutrales Natriumsulfat als Rückstand.

A. Ssaposchnikoff (Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 1292) bespricht die Löslichkeit des Stickoxyds in Salpetersäure.

J. Bronn (Chem. Ind. **1900**, 543) bespricht die Salpetersäureindustrie Rußlands.

Berthelot, Bildung von Salpetersäure bei Verbrennungsprozessen. Compt. rend. **1900**, 130, 1345, 1430, 1662.

Kostjamin, Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser mittels Brucin. Arch. Hyg. **1900**, 38, 372.

Pitman, Analysis of nitric and mixed acids by du Pont's modification of the Lunge nitrometer. J. Soc. Chem. Ind. 1900, 19, 982.

Hefelmann, Nachweis von Salpetersäure in Milch mittels Diphenylamin. Pharm. Zentralh. 1901, 42, 430.

Oskar Guttmann in London veröffentlichte in der Zeitschr. angew. Chem. 1901, 413 bis 420, eine vergleichende Studie über die Fabrikation von Salpetersäure unter Benutzung der Apparate von Guttmann-Rohrmann und nach dem Verfahren von Dr. F. Valentiner. Daraus entspann sich ein Streit (ib. S. 495, 571, 734), auf den wir aber hier nicht näher eingehen können.

Über Zersetzung von Natriumnitrat durch Eisenoxyd im Dampfstrom nach Lyte und Lunge. Uhlands Tech. Rund. 1901 (3), 10.

Perman, Bestimmung der Salpetersäure in alkalischen Nitraten. Chem. News 1901, 83, 193.

Herm. Noll in Hamburg (Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1317) bespricht die bisher bekannt gewordenen Verfahrungsweisen zur Bestimmung der Salpetersäure auf kolorimetrischem Wege und seine eigene, bei der er Brucin benutzt.

Volney, Decomposition of sodium nitrate by sulphuric acid. J. Amer. Chem. Soc. 1901, 23, 488; 1902, 24, 222.

Karl Übel, DRP. 127647 v. 11. März 1900 (Zeitschr. angew. Chem. 1902, 90) beschreibt seine staffelweise Zersetzung des Salpeters durch Schwefelsäure in getrennten Retorten (Chem. Ind. 1902, 177).

Robert Hasenclever beschreibt in der Chem. Ind. 1901, 189—191 die Retorteneinrichtung von Dr. Übel, die wohl die beste, gegenwärtig bekannte für die Fabrikation von Salpetersäure ist. Ich habe diese Einrichtung in ganz unwesentlicher Abänderung in einer großen Fabrik in Betrieb gesehen. Sie arbeitete äußerst intensiv und tadellos.

Oskar Guttmann, DRP. 136679 v. 11. Juli 1901 (Zeitschr. angew. Chem. 1903, 63) beschreibt das Bodenstück seines Kondensationsapparates für Salpetersäure. Uhlands Tech. Rund. 1905, 3, 2.

Valentiner und Schwarz, DRP. 144633 v. 7. Januar 1902 (Chem. Ind. 1903, 434; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 898) beschreiben ihr Verfahren zur Darstellung hochprozentiger Salpetersäure unter vermindertem Druck.

W. Ostwald, Franz. Pat. 317544; Schweiz. Pat. 25881; Engl. Pat. 698 v. 1902 auf Darstellung von Salpetersäure aus Ammoniak durch Katalyse. (Vgl. Abschnitt „Salpeter aus Ammoniak".)

Otto Schmatolla, Apotheker-Zeitung, Berlin, 17, S. 697 (Süddeutsche Chem. Zeitg. v. 21. Nov. 1902), bespricht die maßanalytische Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser.

O. Kühling (Zeitschr. angew. Chem. 1902, 1257) hat das Verhalten der Salpetersäure zu Jodlösungen untersucht.

H. Erdmann (Zeitschr. angew. Chem. 1902, 1267) hat die „Orthosalpetersäure" ($HNO_3 + 2H_2O = N(OH)_5$) untersucht. Weiteres ib. 1903, 1001.

Westdeutsche Thomasphosphatwerke in Berlin, DRP. 182297 v. 3. Oktober 1902, wollen ein Gemisch aus Luft und Wasserdampf auf 1300—1600° C erhitzen, und den freigewordenen Wasserstoff durch Diffusion aus den nitrosen Gasen entfernen (Chem. Ind. 1907, 158).

J. Waldbauer, DRP. 155006 v. 21. Dez. 1902 (Chem. Ind. 1904, 631; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 105): Verfahren zur Reinigung von Salpetersäure durch Destillation bei 250° C.

A. Ssaposchnikoff (Zeitschr. angew. Chem. 1903, 37 und 401) macht Mitteilungen über die Tension des Dampfes der Salpetersäure in den Gemischen mit Schwefelsäure. Auch Zeitschr. physik. Chem. 1905, 51, 609.

Arthur Müller in Wien (Zeitschr. angew. Chem. 1903, 746) bespricht die Methoden von Frerichs und von Schulze-Tiemann zur Bestimmung der Salpetersäure in Wasser, und gibt letzter den Vorzug.

Küster (Zeitschr. angew. Chem. 1903, 939 und 1079) liefert Beiträge zur Kenntnis der Salpetersäure und ihrer Hydrate, welche H. Erdmann (ib. 1001) systematisch bearbeitet hat.

Küster, Die Hydrate der Salpetersäure nach Versuchen von Kremann. Chem.-Ztg. 1903, 27, 938; 1904, 28, 132.

W. H. Easton (J. Amerik. Chem. Soc. 1903, 25, 1042; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 302) hat die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure in Metallnitraten zu Ammoniak studiert.

Veley und Manley, Some physical and chemical properties of strong nitric acid. J. Chem. Soc. 1903, 83, 1015.

Phelps, Titration von Salpetersäure. Chem. News 1903, 87, 212; Z. anorgan. Chem. 1903, 33, 357.

H. H. Niedenführ, DRP. 155095 v. 29. Mai 1903 (Chem. Ind. 1904, 631; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 105): Darstellung von Salpetersäure mit gleichzeitiger Oxydation der nitrosen Verbindungen.

Oskar Guttmann, DRP. 160709 v. 5. Juni 1903 (Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1713): Einrichtung zum selbsttätigen Einführen von Luft in die Destillationsgase der Salpetersäureretorten.

O. Dieffenbach, DRP. 174736 v. 8. Sept. 1903, will verdünnte Salpetersäure bei Gegenwart von saurem Sulfat destillieren, um Säure von 95 Proz. HNO_3 zu erhalten. Chem. Ind. 1906, 511; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 973.

Reusch, Jahresbericht über die Industrie der Mineralsäuren. Chem.-Ztg. 1904, 28, 419.

Bekanntmachung des Reichskanzlers v. 3. Febr. 1904 (Chem. Ind. 1904, 110) zur Eisenbahnverkehrsordnung betr. die Versendung von Salpetersäure.

Schaller, Darstellung rauchender Salpetersäure aus Natronsalpeter mit Stärkemehl und Schwefelsäure. Chem.-Ztg. 1904, 28, 594.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, DRP. 170532 v. 23. Febr. 1904 (12i) (Chem. Ind. 1906, 284; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 972), beschreibt ihr Verfahren, welches dem Übelschen ähnlich ist. Sie legt Gewicht darauf, die Destillation bei 170—180° C vorzunehmen, während Übel in der unteren Retorte sogar bis 300° C geht. Das englische Patent derselben Fabrik 19986 v. 12. Juli 1906 betrifft die Konzentration verdünnter Salpetersäure. Ebenso das Amerik. Pat. 819262 v. 1. Mai 1906 v. Otto Baither.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Apparat zum Abfüllen konzentrierter rauchender Salpetersäure. Zeitschr. Gew. Hyg. 1904, 11, 364.

Rob. Evers, DRP. 176369 v. 15. März 1904 (12i): Apparat zur Konzentration von Schwefelsäure, Salpetersäure, usw. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1066.

L. Mascarelli (Zeitschr. angew. Chem. 1904, 277) bespricht die Einwirkung von Salpetersäure auf Acetylen.

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, DRP. 184958 v. 10. Mai 1904 (12i): Behandlung von sauerstoffhaltigen Gasgemischen mit dem elektrischen Flammenbogen zwischen Kohlenelektroden. Chem. Ind. 1907, 312.

M. Busch, Gravimetrische Bestimmung der Salpetersäure im Wasser mittels „Nitron". Ber. chem. Ges. 1905, 38, 861; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1147.

A. Gutbier (Zeitschr. angew. Chem. 1905, 494) teilt seine Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung der Salpetersäure mittels „Nitron" (Cinchonaminnitrat) nach M. Busch mit. Das Verfahren (Berl. Ber. 38, 861) scheint ausgezeichnet zu sein.

Medicus, Bestimmung der Salpetersäure mittels „Nitron" nach Busch. Apoth.-Ztg. 1905, 20, 966.

L. H. Ingham (Zeitschr. angew. Chem. 1905, 820): Über die elektrolytische Bestimmung der Salpetersäure mit einer rotierenden Anode.

Kempf, Bildung von Salpetersäure aus Ammoniumsulfat. Ber. chem. Ges. 1905, 38, 3960.

Hinrichs, Erkennung der Nitrate durch Diphenylamin. Bull. soc. chim. 1905, 3, 33, 1002.

Raikow, Erkennung von salpetriger Säure neben Salpetersäure mittels Diphenylamin. Pharm. Zentralh. 1905, 46, 913.

Winteler, Darstellung von Salpetersäure zur Sprengstofffabrikation. Chem.-Ztg. 1905, 29, 820, 1010, 1241. Auch Zeitschr. Sprengst. und Waffen. 1906, 1, 84.

O. Guttmann, Entgegnung darauf, ib. S. 1185.

Evers, Denitriersystem. Dingler's Journ. 1905, 320, 447.

Veley und Manley, Gehaltsbestimmung konzentrierter Salpetersäure. Chem.-Ztg. 1905, 29, 1207.

Pützer, Über den Gehalt konzentrierter Salpetersäure. Chem.-Ztg. 1905, 29, 1221.

Winteler, Darstellung von Salpetersäure aus Luftstickstoff. Chem.-Ztg. 1905, 29, 1278.

A. W. Browne (Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1268), Über die Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 und Hydrazin in ihren anorganischen Verbindungen.

G. Frerichs (Arch. Pharm. 1905, 243, 80; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1268) bespricht den qualitativen Nachweis von Salpetersäure durch Diphenylamin.

Sherman und Falk (Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1268) besprechen die Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen.

G. Lunge und E. Berl (Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1681): Untersuchung von Mischsäuren aus Schwefelsäure und Salpetersäure.

Utz (Chem.-Ztg. 29, 177; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1775) hat das Verfahren von Frerichs mit demjenigen von Schulze-Tiemann verglichen, und gibt letzterem den Vorzug.

Laveth und Rand, Gewinnung von Salpetersäure aus der Luft. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1906.

Österreichische Patentanmeldung 2058 von 1905 auf Darstellung von salpetriger Säure durch Katalyse.

Det Norske Aktie selskab for Elektro kemisk Industrie & B. F. Halvorsen, Franz. Pat. 363157 v. 24. April 1906. Herstellung konzentrierter Salpetersäure mittels nitroser Schwefelsäure.

B. Pfyl (Zeitschr. Genuß. 1905, 10, 101; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 98) gibt ein

fsches Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen. Die Salpetersäure wird durch Ferrosalz und Salzsäure zu Stickoxyd reduziert. Dieses tere wird durch 15 prozentige Natronlauge unter Luftabschluß in Zehntelnormal-Perganatlösung geleitet. Der Überschuß der letzteren wird mit Ferrosalzlösung zurücktitriert.

F. Häußer (Verh. V. Gew. Abt. 1905, 295; Z. Ver. d. Ingen. 50, 298; Zeitschr. anv. Chem. 1906, 341; Bayer. Gew. Bl. 1906, 194) bespricht die Salpetersäuredarstellung ch explosible Verbrennungen. Er stützt sich auf die Untersuchungen von Muthmann l Hofer, von van't Hoff und von Nernst und stellt weitere Arbeiten in Aussicht.

F. Winteler (Chem.-Ztg. 1905, 29, 689 und 1009; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 486) eine neue Tabelle über die spezifischen Gewichte reinster Salpetersäure von 86,3 bis 7 Proz. HNO_3 ausgearbeitet, welche von derjenigen von Lunge und Rey abweicht. nges Entgegnung ib. 933, 1072.

Paul Winand, DRP. 186333 v. 21. Nov. 1905 (12): Darstellung von Stickstoffdioxyd ch Einwirkung von Stickoxyd auf konzentrierte Salpetersäure. Chem. Ind. 1907, 313.

Meisenheimer und Heim (Ber. chem. Ges. 1905, 38, 3884; Zeitschr. angew. Chem. 6, 764 und 765) bestimmen salpetrige Säure neben Salpetersäure, indem sie zuerst die petrige Säure in Stickoxyd überführen;

$$HNO_2 + HJ = NO + J + H_2O$$

l darauf auch die Salpetersäure zu Stickoxyd reduzieren;

$$HNO_3 + 3\,FeCl_2 + 3\,HCl = NO + 3\,FeCl_3 + 2\,H_2O.$$

e Volumina NO werden im Endiometer gemessen.

H. Pauling, U. S. Pat. 807491 v. 19. Dez. 1905; Engl. Pat. 7871 v. 12. Juli 1906 itschr. angew. Chem. 1906, 1104) erzeugt Salpetersäure aus dem Stickstoff der atmoärischen Luft. Auch Engl. Pat. 7870 vom selben Tage. Wir werden später darauf ückkommen.

K. Rumpf (Zeitsch. angew. Chem. 1906, 388) tritt für die Verwendung der farbsen rauchenden Salpetersäure von 1,525 spez. Gew. an Stelle der früher gebräuchlichen ten, rauchenden Salpetersäure" von 1,488 spez. Gew. ein.

B. N. Gottlieb, Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure in der Salzsäure des ndels. Chem.-Ztg. 1906, 30, 766; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1109.

Soltsien, Die gebräuchlichsten Reaktionen auf Salpetersäure. Pharm. Ztg. 1906, 51, 765.

C. Reichard, Zwei neue Farbenreaktionen der Salpetersäure (Arbutin und Berberin). em.-Ztg. 1906, 30, 790; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1109.

Reichardt, Nachweis von Nitraten im Harn mittels Resorcin und Diphenylamin in her. Pharm. Ztg. 1906, 51, 1033.

Wolffenstein und Boeters, Engl. Pat. 28449 v. 5. Juni 1906: Konzentration verinnter Salpetersäure durch Destillation bei Gegenwart von saurem Sulfat.

Reusch, Jahresbericht über die Industrie der Mineralsäuren, usw. Chem.-Ztg. 1906, 326.

Wenzel, Neuere Verfahren zur technischen Gewinnung von Salpetersäure. Österr. hem.-Ztg. 1906, 9, 34.

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, Franz. Pat. 365070 v. 13. Juni 1906: rfahren zur Extraktion von Salpetersäure oder Salpetersäureanhydrid.

Die Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft in Gelsenkirchen, Belg. Pat. 194275 d 194277 v. 15. Sept. 1906, beschreibt ihr elektrolytisches Verfahren zur Konzentration n Salpetersäure; Herstellung reiner konzentrierter Salpetersäure im Franz. Pat. 374237 11. April 1907.

Berthelot, Synthèse directe de l'acide azotique et des azotates par les éléments à la mpérature ordinaire. Compt. rend. 1906, 142, 1307; Ann. de Chim. 8, 9, 145.

Guttmann, Das Skoglund-Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure. Zeitschr. hieß- und Sprengstoffw. 1906, 1, 370.

Otto, Das Skoglund-Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure. Zeitschr. Schieß- d Sprengstoffw. 1906, 1, 325.

M. E. Wolff, Fabrication de l'acide nitrique à l'usine d'Ablon. (Système de condenation appareil Skoglund.) Monit. scient. 1906, 4, 20, I, 445.

Wolff, Zur Fabrikation der Salpetersäure. Zeitschr. Schieß- und Spreng. 1906, 1, 373.

Bogdan, Dissoziationszustand der Salpetersäure in Wasser-Äther-Gemischen. Zeitschr. ektrochem. 1906, 12, 489.

Chemische Fabrik Griesheim, Engl. Pat. 19086 v. 12. Juli 1906 (in der Zeitschr. ektrochem. 1907, 362 als v. 3. Okt. 1905 angegeben): Konzentration von Salpetersäure rch Destillation über Polysulfat.

W. Ostwald, Über die Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak. Berg- und üttenmännische Rundschau, Kattowitz, 20. Dez. 1906.

Th. Meyer (Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1317) schildert die Fabrikation der Salpeter-

säure und namentlich den Kondensationsapparat in einer der neuesten und besteingerichteten Fabriken. Aus seiner Arbeit ist der gegenwärtig vollkommenste Zustand der Salpetersäurefabrikation zu entnehmen.

Boeters und Wolffenstein, DRP. 189865 v. 19. Dez. 1906; Amer. Pat. 864217 v. 27. Aug. 1907: Verfahren zur Konzentration von Salpetersäure mittels wasserbindender Salze. Chem. Ind. 1907, 569.

Wolffenstein und Boeters, DRP. 191912 v. 25. Nov. 1906, Zus. z. v. Konzentration von Salpetersäure mittels wasserbindender Salze in zwei Staffeln. Chem. Ind. 1907, 683.

Valentiner und Schwarz, Belg. Pat. 198121 v. 15. März 1907; Franz. Pat. 374902 v. 25. April 1907: Herstellung von Salpetersäure.

E. Collett in Christiania, Amerik. Pat. 854928 v. 28. Mai 1907: Konzentration von Salpetersäure.

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, Franz. Pat. 374237 v. 11. April 1907: Herstellung reiner konzentrierter Salpetersäure.

E. Merck, Jahresbericht über 1906. Bestimmung der Salpetersäure als Nitronnitrat. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1237.

C. Uebel, DRP.-Anmeldung v. 11. Juni 1904, veröffentlicht am 20. Juli 1907: Verfahren zur Konzentration verdünnter Salpetersäure durch Destillieren mit Schwefelsäure oder geeigneten anderen wasserbindenden Substanzen.

Paul Winand, DRP. 193696 v. 11. April 1907 (12): Darstellung von Stickstoffdioxyd aus Nitrat und Nitrit mittels rauchender Schwefelsäure. Chem. Ind. 1908, 66.

Sir William Ramsay, H. B. Baker und A. H. Bennett, Über gasförmiges Stickstofftrioxyd. Chem. Soc. London 7. Nov. 1907; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 2152.

J. Masson, Franz. Pat. 381441 v. 7. Nov. 1907: Zersetzung von Alkalichloriden in Salpetersäure und Carbonat, bzw. von Alkalinitrat in Salpetersäure und Ätzalkali.

Jacob Litzendorff, Über die Verwendung des Nitrons zur Bestimmung der Salpetersäure im Boden und in Pflanzen. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 2209.

Trobridge, Engl. Pat. 25435 v. 5. Dez. 1907. Kondensatoren für Salpetersäure.

Stickstoffdüngung.

gemeines. Die Pflanzen nehmen aus dem Boden, auf dem sie , und aus der atmosphärischen Luft Stoffe auf, durch deren Assig sie ihren Körper aufbauen. Die Bedürfnisse verschiedener zu ihrem Gedeihen sind verschieden. Die Landwirte wissen sehr genau Bescheid. Daher wechseln sie die Feldfrüchte, die einem Acker ziehen wollen. Trotzdem müßte jeder Boden, wenn ır auf Jahr Feldfrüchte von ihm erntet, an Nährstoffen verarmen, ıan ihm nicht durch künstliche Düngung diejenigen Nährstoffe welche ihm mit den Feldfrüchten entzogen werden.

gebräuchlichen Düngemittel lassen sich nach ihren wichtigsten eilen in drei Gruppen ordnen:

Stickstoffdünger: Stallmist, Guano, Koprolithen, Fischmehl, Fäkaldünger, Blutmehl, Kalkstickstoff, Ammoniumsulfat, Salpeter.

Phosphatdünger: Phosphorit, Superphosphat, Knochenmehl, Thomasschlackenmehl.

Kalidünger: Chlorkalium, Carnallit, Kainit.

unter 1. angeführten Koprolithen können sowohl zur Gruppe 1. zur Gruppe 2. gerechnet werden, da sie zwischen Guano und rit stehen. Andere Substanzen, die in zwei Gruppen gesetzt könnten, sind für Düngezwecke im großen zu teuer: Ammonium-t, Kaliumnitrat und Kaliumphosphat.

ı Gruber stellte 1887 das Doppelsalz: Kalium-Ammonium-t dar, welches sogar alle drei Nährstoffe der Pflanzen in sich ver- Engl. Pat. 329 vom 8. Januar 1887). T. Jamieson, Engl. Pat. om 5. Oktober 1895, stellte ein Ammoniakkaliphosphat durch hen von Superphosphat mit Ammoniumsulfat und Kalisulfat und l her (Chem. Ind. **1897**, 443).

l man deren Wirkungen erzielen, so verwendet man Mischungen geren Düngstoffe.

:h kommt seit etwa 1890 auch Ammoniumphosphat auf dem narkt vor. Vgl. Th. Meyer, Zeitschr. angew. Chem. **1891**, 478; ogel, Zeitschr. angew. Chem. **1891**, 568 und Vincent, Industrie luits ammoniacaux (in Frémy's Encyklop. X, 2. Abschn.). Auch Gasbel. **1886**, 728.

werden uns hier nur mit den stickstoffhaltigen Düngen beschäftigen.

Literatur über die Beschaffenheit der stickstoffhaltigen Dünge- ıt so reich, daß wir darauf verzichten müssen, hier darauf einzu-

gehen. Es muß auf die Spezialwerke und Fachzeitschriften verwiesen werden. Nur aus jüngster Zeit sei auf die Analysen von Rendsburger Fäkaldünger hingewiesen, welche H. Wehnert im Zentralbl. Agrik. Chem. 1906, **35**, 67; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 968, mitteilt.

Wenn Stallmist oder organische Abfälle aller Art, wie z. B. Pflanzen- und Tierleichen, in den Boden gelangen, so müssen sie einen Prozeß der Vermoderung (bei Luftabschluß) oder der Verwesung (bei Luftzutritt) durchmachen, um die Form von Ammoniaksalzen oder von Nitraten anzunehmen, ehe sie zur Ernährung der auf dem Boden wachsenden Pflanzen dienen können. Beide Prozesse werden durch einen Fäulnisprozeß eingeleitet, welcher nur an der Oberfläche des faulenden Körpers unter Luftberührung, im Inneren aber unter Luftabschluß stattfindet.

A. Müntz und H. Coudon[1]) haben einwandfrei nachgewiesen, daß die Bildung von Ammoniak im Boden auf die Lebenstätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen ist.

A. Gärtner (Jena) gibt in der Encyklopädie der Hygiene, Leipzig 1905, Art. „Boden", S. 150 eine so ausgezeichnete und knappe Schilderung dieser Vorgänge, daß wir sie hier folgen lassen:

Die Zerlegung der stickstoffhaltigen Substanzen beginnt mit dem Abbau der Eiweißkörper. Nach den Untersuchungen von Bienstock muß man annehmen, daß die eigentlichen Eiweißkörper (Fibrin, Albumin, Globulin usw.) nur von sehr wenigen Bakterienarten zur Fäulnis gebracht werden. Unter diesen steht in erster Linie der Bac. putrificus; es kann aber auch der Bacillus des malignen Ödems und des Rauschbrandes Fibrin unter Fäulniserscheinungen lösen. Diese Organismen sind obligate Anaëroben. Finden sie sich jedoch, wie wohl immer, an der Oberfläche der Eiweißkörper mit aëroben Bakterien zusammen, so zehren letztere den Sauerstoff auf, und alsbald beginnt der Bac. putrificus zu wachsen und die Erscheinungen der Fäulnis hervorzurufen. Er bildet dabei auch die Endprodukte der Fäulnis: Wasser, Kohlensäure und Ammoniak. Ob er indessen die Zersetzung ganz zu Ende zu führen vermag, ist noch eine offene Frage.

Aus dem eigentlichen Eiweiß entstehen zunächst die Albumosen, Peptone und ähnliche Körper, dann eine Reihe aromatischer Verbindungen, z. B. Skatol, Indol, sowie das stickstofffreie Phenol, die Phenylpropionsäure usw. Hierher gehören weiter die sogen. Fäulnisalkaloide giftiger und ungiftiger Natur; Neurin, Neuridin, Cadaverin u. dgl., ferner Amidoverbindungen, so z. B. Asparaginsäure, Glycocoll, Leucin und Tyrosin; außerdem Körper der Fettsäurengruppe: Essigsäure, Bernsteinsäure, Buttersäure, Valeriansäure usw. und zuletzt einfachere Verbindungen: Wasser, freier Wasserstoff, Ammoniak, freier Stickstoff, Methan, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff usw.

Diese Körper werden anscheinend von einer Vielheit von Bakterien angegriffen und entweder von einer Bakterienart vollständig, oder nur bis zur nächsten Staffel abgebaut. Viel Sicheres ist hierüber noch nicht bekannt; aber wir wissen doch, daß erhebliche Unterschiede bestehen; daß z. B. gewisse Bakterien unter den einen Bedingungen solche, unter anderen andere Stoffe angreifen oder bilden, — wie ja auch eine ganze Reihe von Fäulnismikroben kein Indol zu bilden vermag, usw.

Wenn der Sauerstoff an das faulfähige Substrat gut heran kann, wird die Hauptarbeit von den aëroben Bakterien geleistet unter lebhaften Oxydationen und ohne stinkende Fäulnisgase: Die Substanz „verwest". Ist der Sauerstoffzutritt abgeschnitten, dann bewirken die Anaëroben die putride Zersetzung. Gut durchlüfteter Boden gestattet einen raschen Verlauf der in ihm sich abspielenden Abbauprozesse.

Um diese Schilderung der Verwesungsvorgänge zu vervollständigen, sind nur noch Temperatur und Regen zu erwähnen. Bei sinkender Temperatur wird die Verwesung verlangsamt, durch Frost unterbrochen. Bei Erwärmung durch die Sonnenstrahlen aber wird die Verwesung beschleunigt. Das örtliche Ergebnis der Verwesung hängt von der Menge des einfallenden Regens, der Durchlässigkeit des Bodens und den Abfluß-

[1]) Müntz und Coudon, Compt. rend. 1893, **116**, 395; Chem.-Zeitg. v. 25. März 1903, S. 80.

hältnissen ab. Wenn die leichtlöslichen Ammoniaksalze durch das genwasser fortgewaschen werden, so bleibt von einem Kadaver bloß schwerlösliche Calciumphosphat in der Form der Knochen zurück. nn der Regen aber nur spärlich fällt und weder an der Oberfläche ch im Grundwasserstrom genügenden Abfluß findet, so können die moniaksalze sich ansammeln und in Nitrate übergehen.

Mit der Verwesung organischer Gebilde, die den Erdboden mit dationsfähigen Substanzen beladet, setzen gleichzeitig auch noch lere Vorgänge ein, die wir unter der Bezeichnung der „Selbstinigung des Bodens" zusammenfassen können.

Verfasser hat die ältere Literatur über die Verunreinigung des Erdlens durch fäulnisfähige Substanzen in seiner Denkschrift über Vereinigung der Gewässer, Berlin 1890, S. 3 und 4 bis zum Jahre 1889 ammengestellt.

J. König[1]) hat die wichtigsten der bis 1887 und später bis 1898 öffentlichten Beobachtungen angeführt. Wir werden bei den speziellen tersuchungen darauf zurückkommen.

An dieser Stelle soll nur noch eine Schilderung der allgemeinen logischen Vorgänge Platz finden, welche die Selbstreinigung des Bodens wirken. Darunter wird die Überführung der organischen Verunnigungen des Bodens in mineralische Bestandteile (Ammoniaksalze, rite, Nitrate und eventuell rückwärts wieder bis zu Ammoniaksalzen) standen.

Man hat schon vor vielen Jahren die Beobachtung gemacht, daß der kerboden, besonders wenn er mit stickstoffhaltigen Substanzen gedüngt rden war, nach einiger Zeit Salpeter enthielt. Aber man blieb lange it im unklaren, auf welche Weise der Salpeter aus dem Ammoniak dem Endprodukt der Zersetzung aller organischer Stickstoffkörper — tstanden sei.

Nachdem zuerst Louis Pasteur seit 1857 bis in den Anfang der er Jahre[2]) die bedeutsame Rolle, welche die Mikroorganismen im Haushalte der Natur spielen, in ihrem vollen Umfange erkannt und überzeugend achgewiesen hatte, beschäftigten sich viele Gelehrte mit dem speziellen roblem der Nitrifikation im Erdboden.

Th. Schlösing zeigte 1873, daß die Salpeterbildung von der eichtigkeit des Luftzutritts, also von der Menge des zugeführten auerstoffs abhängt; — daß bei beschränktem, bzw. gänzlich verhindertem utritt von Sauerstoff die Nitrifikation aufhört und die vorhandenen Nitrate verschwinden (in Ammoniak übergehen). Außerdem erfordert die Nitrifikation einen gewissen Wassergehalt des Bodens. Austrocknen des Bodens bei gewöhnlicher Lufttemperatur ist dem Gedeihen des Salpetersäureferments schädlich; Erde, welche in lebhafter Nitrifikation begriffen ist, kann durch künstliches Austrocknen völlig steril gemacht werden.

Sind die angeführten Bedingungen günstig, so geht die Nitrifikation bei Temperaturen unter 5° C nur äußerst langsam vor sich; bei 12° C ist sie deutlich wahrnehmbar, erreicht bei 37° C ihr Optimum, und hört bei 55° C völlig auf (Comptes rendus, Band 84, 85 und 86).

[1]) J. König, Verunreinigung der Gewässer, Berlin 1887. Springer. (S. 82—92). 2. Aufl. 1899, Band I, S. 270; Band II, S. 19 u. fg.

[2]) Verf. folgt hier der Darstellung von Plagemann, l. c. S. 51; von A. Gärtner, Encyklopädie der Hygiene, 1905, S. 150, und von J. König, Verunreinigung der Gewässer, 1887, S. 89.

Soyka[1]) und Warrington[2]) zeigten ferner, daß das Licht die Salpeterbildung beeinträchtigt, während Dunkelheit sie befördert.

Th. Schlösing und A. Müntz führten 1877—1879 die Nitrifikation des Ammoniaks auf die Lebenstätigkeit von Bakterien im Boden zurück.[3]) Wurden letztere durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff oder durch Erhitzen getötet, so hörte der Nitrifikationsprozeß auf. Brachten sie in geeignet zusammengesetzte sterilisierte Flüssigkeiten, welche nach der Erhitzung auf 110° C unbegrenzt lange Zeit unverändert blieben, eine Spur Erde, so trat Salpetersäurebildung ein. Sie fanden in den Flüssigkeiten zahlreiche längliche, sehr kleine Gebilde, von welchen sie nitrifizierende Reinkulturen herstellen konnten. Diese Organismen müßten daher zweifellos als „Salpeterferment" betrachtet werden. Sie sind sehr verbreitet und finden in der Ackererde ihren günstigsten Nährboden; sie sind ferner in Abfallwässern, die viele organische Stoffe enthalten, zahlreich vorhanden, dagegen weniger häufig in fließenden Gewässern. In der Luft scheinen sie unter normalen Verhältnissen nicht enthalten zu sein; wenigstens konnten Schlösing und Müntz in sterilisierten Flüssigkeiten durch bloße Berührung mit Luft niemals eine Salpeterbildung hervorrufen.

J. Uffelmann[4]) hat die Ergebnisse dieser Arbeiten durch einwandfreie Untersuchungen bestätigt. Er hat die Abhängigkeit der Nitrifikation von der Gegenwart gewisser Mikroorganismen bewiesen, und hat deren Lebenstätigkeit als abhängig von der Luftzufuhr, der Feuchtigkeit, der Wärme und dem Licht, wie bereits geschildert, erkannt.

J. M. H. Munro[5]) hat ebenfalls die Nitrit- und Nitratbildung studiert, und kommt wesentlich zu denselben Resultaten. Neben den Ammonsalzen unterliegen auch salzsaures Äthylamin, Gelatine, Rhodankalium, Rhodanammonium und Harnstoff im Boden der vollständigen Nitrifikation. Es bildet sich stets zuerst Ammoniak, dann Nitrit und schließlich Nitrat.

Alle diese durch wissenschaftliche Experimente ermittelte günstigste Bedingungen für die Nitrifikation haben wir bereits als durch Erfahrung festgestellte bei Besprechung der „Salpeterplantagen" erwähnt. Es kam jetzt noch darauf an, die nitrifizierenden Mikroorganismen näher kennen zu lernen.

Diese Wissenschaft verdanken wir den Arbeiten von S. Winogradsky[6]) während der Jahre 1890—1892. Er unterschied und benannte die verschiedenen nitrifizierenden Mikroorganismen. Diese vermögen nicht, sich von organischer Substanz zu ernähren; ihre Züchtung gelingt nur auf anorganischem Nährboden, der Ammoniaksalze enthält. Die nitrifizierenden Bakterien können ihre Lebenstätigkeit also erst beginnen, nachdem die Fäulnis- und Verwesungsbakterien ihre Arbeit vollendet haben. Die Ammoniaksalze, welche von einem verwesenden Kadaver in den Boden

---

[1]) Soyka, Der Boden, 1887; Archiv f. Hygiene II, 281; Zeitschr. f. Hygiene 1887, 2, S. 96.

[2]) Warrington, Landw. Versuchsstat. 1879, Band 24, S. 161; Zentralbl. f. Agrikultur Chem. 1878, 70 und 466; 1880, 73, 228, 776 und 920; 1882, 736; 1883, 82, 506, 581 und 794; 1884, 796.

[3]) Comptes rend. 1880, Band 89, S. 891 u. fg.

[4]) J. Uffelmann, Archiv f. Hygiene 1886, IV, 82.

[5]) Chemiker-Zeitung 1886, 794.

[6]) S. Winogradsky, Recherches sur les Organismes de la Nitrification. Annales de l'Institut Pasteur, 1890, Tome IV, p. 213, 257 und 760; 1891, Tome V, p. 92 und 557. Comptes rend. 1893, I, Nr. 116, p. 1385. Ferner: Contributions à la Morphologie des Organismes de la Nitrification. Archives des sciences biologiques, publiés par l'Institut Imperial de médicine expérimentale à St. Petersbourg, Tome I, p. 98; 1895, III, Nr. 4.

ingen, können schon in wenigen Zentimetern Abstand von den nitrierenden Bakterien ergriffen werden, die sie in Nitrate überführen und durch die Selbstreinigung des Bodens bewirken.

Winogradsky unterscheidet zwischen den Nitrosomonas, welche s Ammoniak in salpetrige Säure, und den Nitrobactern, welche die petrige Säure in Salpetersäure überführen.

Die Nitrosomonas sind ellipsoide oder rundliche, sporenlose, ächst ruhende Bakterien. Nach einiger Zeit werden sie durch Ausdung einer Geißel für einige Tage beweglich, dann wieder bewegungslos, zen sich am Boden und an den Wänden des Gefäßes fest und bilden ıue, schleimige Zoogloën, indem sie sich ziemlich lebhaft durch Teilung mehren.

Außer diesen Nitrosomonas, die in einigen Unterarten in den Böden alten Welt gefunden worden sind, hat Winogradsky in amerikanischen den noch einen Nitrosococcus gefunden, welcher völlig unbewegliche ogloën darstellt, und dort die Verrichtungen der Nitrifikation bewirkt.

Beide Bakterienarten haben das gemeinsame Merkmal, daß ihre nitrierende Tätigkeit erst beginnt, nachdem die organische Substanz bis Spuren mineralisiert, und namentlich aller Eiweißstickstoff in Ammoniakkstoff umgewandelt ist.

Der Nitrobacter stellt ein sehr kleines unbewegliches Stäbchen . Er besitzt ebenso wie der Nitrosomonas die Eigenschaft, daß er nen Kohlenstoffbedarf nicht fertigem organischem Stoff, sondern der hlensäure der Umgebung entnimmt. Der Nitrobacter beginnt die tratbildung nicht eher, als bis das ganze vorhandene Ammoniak bis auf ıe minimale Spur in Nitrit übergeführt worden ist.

Nach R. Warrington (Chem. News 68, 175) kommt die Hauptenge des Bacillus nitrificans im Boden von Rothamstead nur bis zu ıer Tiefe von 23 cm vor, sehr selten bis zu 45 cm Tiefe. In 1—2 m efe höchstens nur noch vereinzelt. Er braucht also Zutritt von Luft.

Diese Nitratbildner[1]) besitzen eine außerordentlich große Bedeutung ı Haushalte der Natur, denn sie machen den zerfallenen Eiweißstickstoff st wieder fähig, von neuem in den Kreislauf des Lebens einzutreten, von neuem wieder zu Eiweiß zu werden.

W. Omelianski[2]) hat die Untersuchungen über die nitrifizierenden likroorganismen im Laboratorium von Prof. Dr. S. Winogradsky am aiserlichen Institut für Experimentalmedizin in St. Petersburg fortgesetzt. eine Arbeiten erstrecken sich auf die Bedingungen der Nitrifikation des rganischen Stickstoffs und die Lebensbedingungen der nitrifizierenden akterien; auf die Isolierung der Nitrifikationsmikroben aus dem Erdboden nd auf die zweckmäßigsten Nährflüssigkeiten. Zur Herstellung von Reinulturen hat er Magnesia-Gipsplatten, oder auch Filtrierpapier, welches it Nährlösung getränkt war, vorgeschlagen.

Über die Ergebnisse dieser Arbeiten hat Warrington der Chem. oc. am 8. März 1900 berichtet.[3])

H. Kaserer in Wien[4]) hat noch einige neue Stickstoffbakterien eschrieben, welche Ammoniak in Salpetersäure überführen.

Neben den hier geschilderten nitrifizierenden Vorgängen im luft-

[1]) Zusammenfassend behandelt in C. Flügge, Die Mikroorganismen. Leipzig 1896. Vogel.
[2]) W. Omelianski, Zentralblatt für Bakteriologie, II. Abteilung, 1899, Band 5, S. 473 490, S. 537—549 und S. 652. 1902, Band 8, S. 785.
[3]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, 370.
[4]) H. Kaserer, Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1081.

durchlässigen Erdboden werden aber auch bei Luftabsperrung, oder bei behindertem oder erschwertem Luftzutritt denitrifizierende biologische Prozesse ausgelöst, welche die ganze Arbeit der Nitrifikation wieder rückgängig machen, und bis zu dem Punkt führen, der durch die vollendete Verwesung erreicht war.

Man kann diese Vorgänge auch noch etwas anders auffassen: Wenn der Erdboden mit organischen Stoffen überladen wird, so daß nicht genügend Sauerstoff zur vollständigen Oxydation (Verwesung) zutreten kann, so gehen die organischen Stoffe in Fäulnis oder Vermoderung über. Dabei wird so viel Kohlensäure entwickelt, daß der Sauerstoffzutritt erst recht abgeschlossen wird. Dann entnehmen die vorhandenen Mikroorganismen den Sauerstoff, den sie zu ihrem Lebensprozeß gebrauchen, den vorhandenen organischen Verbindungen oder auch den etwa schon gebildeten Nitraten. Statt der früheren Oxydationsprodukte müssen unter solchen Umständen Reduktionsprodukte auftreten.

Ed. Meusel[1]) beobachtete, daß die Reduktion überall eintritt, wo Mangel an Sauerstoff herrscht. Der dabei freiwerdende Sauerstoff wird auf den Kohlenstoff der organischen Substanz übertragen. Daher weist die Bodenluft an solchen Orten einen hohen Gehalt an Kohlensäure auf. Die bei diesem Vorgange tätigen Mikroben äußern in Berührung mit Luft keine oder nur eine sehr geringe Wirkung; die am meisten ihnen zusagende Temperatur liegt zwischen 35—40° C.

Neuerdings hat man gefunden, daß der Abbau des Salpeters unter Umständen beim Ammoniak nicht stehen bleibt, sondern bis zum Stickstoff heruntergeht.

R. Burri und A. Stutzer[2]) haben diejenigen Nitrat zerstörenden Bakterien untersucht, durch deren Lebensprozeß freier Stickstoff entsteht. Da der auf diese Weise gebildete Stickstoff für Düngzwecke verloren geht, so sind diese Bakterien die größten Feinde der Stickstoffdüngung. Burri und Stutzer haben diese Bakterien aus Pferdemist und aus Stroh isoliert, und als Bacterium denitrificans I und II beschrieben. Es sind winzige Stäbchen von 1 1/2 bis 4 μ Länge und 3/4 μ Dicke, und von dem Bacterium coli zu unterscheiden.

S. A. Sewerin[3]) isolierte aus Pferdemist 9 Arten Bakterien, welche Nitrate zu Nitriten reduzieren, und 2 Arten, welche noch weiter (bis zu Stickstoff oder Ammoniak) reduzieren. Die Ansäuerung des Düngers, um diese Bakterientätigkeit zu hindern, hält er für praktisch undurchführbar.

Nach P. Dehérain[4]) kommen die denitrierenden Bakterien in der Ackererde nicht mehr zur Wirkung. Ein Ansäuern des Stallmistes mit Schwefelsäure ist daher zwecklos.

A. Gärtner[5]) sagt darüber:

Die denitrifizierenden Bakterien sind regelmäßige Bewohner des Tierkotes, insbesondere des Pferdemistes und des Strohes. Dagegen sind sie in jungfräulichem Boden mindestens selten. Zu ihnen gehören der Bacillus fluorescens liquefaciens, der Bacillus denitrificans II und III u. a. Diese können für sich allein den Salpeter verzehren, während andere dies nur in Gesellschaft dritter Bakterien, also in einer Art Symbiose, zu vollbringen vermögen, wie z. B. das Bacterium denitrificans I und das Bacterium coli. Reichliche Anwesenheit von Sauerstoff beschränkt die Salpeterzerstörung. Die Beschränkung erfolgt auch noch auf andere

[1]) Ed. Meusel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin 1875, Band 8, S. 1653.
[2]) Burri und Stutzer, Zentralbl. Bakteriolog. 1895, 2. Abt. 1, 257, 350, 392, 422 Chemiker-Zeitung 1895, 204.
[3]) Sewerin, Zentralbl. Bakter. 1897, 504, 628; Zeitschr. angew. Chem. 1898, 72
[4]) Dehérain, Compt. rend. 1897, 269; Zeitschr. angew. Chem. 1898, 72.
[5]) A. Gärtner, Encyklopädie der Hygiene 1905, S. 151.

ise: Die denitrifizierenden Bakterien bedürfen zu ihrer kräftigen Entwicklung und Wirkung en mit organischen Substanzen überladenen Nährboden, in welchem noch keine Nitratlung stattfindet. Diese kann im Boden erst vor sich gehen, wenn die organischen Subızen in der Hauptmasse zerstört sind, also der für die Entwicklung der denitrifizierenden roben erforderliche Nährstoff fehlt.

Auf diese Weise stellt sich nach einiger Zeit von selbst derjenige stand her, welcher der Nitrifikation und damit der Selbstreinigung des dens freie Bahn eröffnet.

Bei der Vertiefung in diese außerordentlich vielgestaltigen und verckelten biologischen Vorgänge darf man aber nicht aus dem Gesicht lieren, daß daneben auch rein chemische Vorgänge stattfinden.

Fausto Sestini[1]) schüttelte reines Wasser, in welchem gallertiges Eisenhydroxyd verteilt war, mit ammoniakhaltiger Luft, und fand, 3 Ammoniak vom Eisenhydroxyd aufgenommen, katalytisch oxydiert d in salpetrige Säure übergeführt wird. Ähnlich wie das Eisenhydroxyd ken auch das Eisenoxydcarbonat, das Silicat und andere Eisensalze. stini konnte in zahlreichen Erdmustern das Vorhandensein von Nitrit ch der Methode von Grieß nachweisen, und meint, daß dieses Nitrit ht ausschließlich auf biologischem Wege durch Nitrosomonaden entnden sei, sondern mindestens zum Teil auch durch rein chemische ozesse.

Für solche spricht auch die Beobachtung, daß die Salpeterbildung rch eine schwache Alkalität des Bodens befördert wird. Dazu genügt ion das Vorhandensein von kohlensaurem Kalk. Denn dann kann sich cht Calciumnitrat bilden. Ja, selbst Gips kann die Nitrifikation bedern, da die Schwefelsäure stets mit Leichtigkeit Basen findet, z. B. mmoniumsulfat bildet.[2])

In neuester Zeit hat sich besonders T. Wahnschaffe[3]) um die ntersuchung des Bodens verdient gemacht.

In jüngster Zeit hat man sich besonders mit der direkten Assimilierung des Luftstickstoffs beschäftigt. Diese findet sowohl im terirdischen als auch im oberirdischen Teil der Pflanzen statt.

Schon Malpighi hatte 1687 an den Wurzeln der Leguminosen ohnen, Erbsen, Lupinen, Luzerne, Klee usw.) Knötchen beobachtet, die mit der Ernährung in Verbindung brachte und als förderlich erkannte. ellriegel und Wilfarth haben 1884—1886 diese Knöllchen genauer ntersucht und gefunden, daß sie durch die Lebenstätigkeit stickstoffmmelnder Bakterien hervorgerufen werden. Hellriegel fand den Bacillus adicicola, der von der Pflanze Kohlenhydrate (Zucker) empfängt, und ihr afür Stickstoff zuführt. Hiltner hat diese Bakterien durch Impfversuche ach den Pflanzenarten, in denen sie gedeihen, unterschieden.

Unser gesamtes, bis 1899 erlangtes Wissen über die Assimilierung es atmosphärischen Stickstoffes hat M. Berthelot[4]) geschildert.

Gärtner sagt:

Der Erdboden enthält Bakterien, welche den freien Stickstoff zu assimilieren vermögen: ie sogenannten Knöllchenbakterien oder Bakteroiden der Leguminosen und Papilionaceen, B. das Bacterium radicicola Beijerinck. In Leguminosenabkochung mit etwas Asparaginsatz gezüchtet, liefern diese Bakterien mehr Stickstoff, als in der ursprünglichen Nähr-

[1]) F. Sestini, Bildung von salpetriger Säure und Nitrifikation als chemischer Prozeß Kulturboden. Landw. Ver. Stat. 60, 103. Pisa. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1380. ed. Zentralbl. Agrik. Chem. 34, 7. Zeitschr. angew. Chem. 1905. 823.

[2]) J. König, Verunreinigung der Gewässer. 2. Aufl., Berlin 1899. Band I, S. 270.

[3]) T. Wahnschaffe, Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung. 2. Aufl. 1903.

[4]) M. Berthelot, Chimie végétale et agricole, 1899. 4 Bände.

flüssigkeit enthalten war. Sie setzen sich im Boden an die Wurzeln der Leguminosen an, bilden dort Knöllchen, die 5,2 Proz. Stickstoff enthalten, dringen in den Saftstrom der Leguminosen ein und werden darin verdaut. Ähnliche Vorgänge spielen sich in den Papilionaceen ab, in denen die Pflanze die eingedrungenen Bakteroiden eine Zeit lang durch Abscheidung von Zucker ernährt, so daß ein Austausch zwischen Pflanze und Schmarotzer stattfindet.

Nach Winogradsky kann auch das Clostridium Pasteurianum den freien Stickstoff der Atmosphäre in großer Menge binden. Dieser Organismus ist ein zunächst gerades, dann ausgebauchtes Stäbchen, welches Sporen bildet. Er wächst anaërob und bindet in diesem Zustande den Stickstoff. Die Anaërobiose wird dadurch erzielt, daß aërobe Organismen in der Umgebung den Sauerstoff aufzehren.

H. Fischer[1]) teilt die Stickstoff assimilierenden Bakterien ein in symbiotische, zu denen die eben angeführten Knöllchenbakterien gehören, und in freilebende, von denen er das Clostridium Pasteurianum und den Azotobakter Chroococcum untersuchte. Es lag ihm daran, zu prüfen, ob aus diesen Azotobaktern unter dem Einfluß verschiedener Düngemittel Spielarten sich züchten ließen, die ein noch größeres Assimilationsvermögen für Stickstoff besäßen. Es ergab sich, daß der Azotobakter sich aus gekalkten Bodenstreifen besonders leicht und üppig züchten ließ, und zwar war dies auf die spezifische Wirkung des Kalkes zurückzuführen. Der Azotobakter verhält sich hier ähnlich den phanerogamen Kalkpflanzen, die zwar auf kalkarmem Substrat aufgehen, sich aber erst auf kalkreichem Boden üppig entfalten. Der Azotobakter steht hinsichtlich seines Kalkbedürfnisses auf gleicher Höhe mit den Knöllchenbakterien der Hülsenfrüchte. Für die Praxis muß aber die Tatsache hervorgehoben werden, daß trotz reichlicher Entwicklung der stickstoffsammelnden Bakterien der absolute Gehalt der gekalkten Böden an Gesamtstickstoff niedriger war, als derjenige der übrigen Versuchsstreifen.

A. Stutzer und W. Rothe[2]) haben diese Untersuchungen weitergeführt. Für die hier benutzten Kleinlebewesen, welche die Gegenwart von Kalk verlangen, bilden Ammoniaksalze eine noch viel günstigere Nährsubstanz, und zwar günstigere als der Salpeter. Bei Gegenwart von Ammoniak führten Penicillium glaucum und Aspergillus glaucus erhebliche Mengen Stickstoff in Eiweiß über; ebenso Bacillus prodigiosus, Bac. subtilis und die Streptothrix odorifera. Die Bildung von organischen Stickstoffverbindungen aus dem Stickstoff der Luft durch Mikroorganismen bei Gegenwart von Kalk- und Ammoniaksalzen darf als erwiesen gelten.

Julius Stoklasa in Prag[3]) hat die Lebensäußerungen der stickstoffassimilierenden Bakterien genauer untersucht. Er hat die von Beijerinck in Delft aus holländischen Ackerböden isolierten Bakterien dieser Art auch in böhmischen Ackerböden gefunden, und Versuche mittels der Giltay-Aberson'schen Nährflüssigkeit angestellt, um die chemischen Vorgänge aufzuklären, welche sich bei der Assimilierung des Luftstickstoffs abspielen.

Stoklasa fand, daß der Azotobakter Chroococcum von allen bis jetzt bekannten Bakterienarten die gröste Lebensenergie in dieser Beziehung entwickelt. Durchschnittlich atmet 1 g Bakterienmasse von

[1]) H. Fischer in Bonn-Poppelsdorf, Ein Beitrag zur Kenntnis der Lebensbedingungen von stickstoffsammelnden Bakterien. J. f. Land. 1905, Band 53, S. 61—66. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1395.

[2]) Stutzer und Rothe, Die Wirkung einiger Mikroorganismen des Bodens auf Ammoniumsulfat und Salpeter. Bied. Zentralbl. Agrikult. Chem. 34, 433. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 717.

[3]) J. Stoklasa, VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Rom. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 803. Umschau, 1906, S. 436.

Azotobakter, auf Trockensubstanz berechnet, in 24 Stunden 1,2729 g Kohlensäure (CO_2) aus. Diese Menge der ausgeatmeten Kohlensäure ist gewiß erstaunlich und stellt die größte Energie des Atmungsprozesses bei allen bisher beobachteten Bakterien und vielleicht Lebewesen überhaupt dar.

Dieser enormen Atmungsenergie entsprach auch die Aufnahme des Stickstoffs. In Mannit- oder Glukoselösung hat der Azotobakter in 10 Tagen 75 mg, in 15 Tagen 90 mg und in 20 Tagen 125 mg Stickstoff assimiliert. Wenn die Nährflüssigkeit Glukose enthält, ist es immer nötig, etwas kohlensauren Kalk zuzusetzen. Gleichzeitig mit dem Atmungsprozeß und der Assimilierung des Luftstickstoffs findet auch eine Aufzehrung des Mannits oder der Glukose der Nährflüssigkeit statt. Stoklasa hat nach 10, 20 und 30 Tagen eine vollständige Analyse der entstandenen Gase und der gebildeten Abbauprodukte durchgeführt. An Gasen entstanden: Kohlensäure und Wasserstoff. Ein Teil des letzteren ist wahrscheinlich im Augenblick des Entstehens zu Wasser oxydiert worden. Im übrigen wurden qualitativ und quantitativ nachgewiesen: Milchsäure, Alkohol, Essigsäure, Buttersäure und Ameisensäure.

Der Azotobakter wird in seiner Lebenstätigkeit durch die Gegenwart einiger anderer Bakterien etwas gehindert. So bewirkte die gleichzeitige Anwesenheit des Radiobakters nicht eine Vergrößerung der Energie, Stickstoff aus der Luft zu assimilieren — wie Beijerinck annahm — sondern eine Herabsetzung.

Der Radiobakter und das Bacterium Hartlebi sind ausgesprochene Denitrifikanten.

Der Radiobakter ist eine eiweißbildende Mikrobenart, die imstande ist, bei Gegenwart geeigneter Kohlenstoffnährquellen (z. B. Mannit) den Nitratstickstoff in unlöslichen Eiweißstickstoff überzuführen. Als intermediäres Produkt der Reduktion der Salpetersäure zu elementarem Stickstoff ergibt sich salpetrige Säure.

In einer Giltay-Aberson'schen Lösung, welche anstatt Glukose und Zitronensäure 20 g Mannit im Liter als Kohlenstoffnährquelle enthält, zersetzt der Radiobakter die Salpetersäure des zugefügten Nitrats. Von dem darin enthaltenen Stickstoff entwichen binnen 14 Tagen 70—79 Proz. als freier Stickstoff; während 10—18 Proz. in organisch gebundene Form übergingen. Am Ende des Versuchs war der Stickstoff der Bakterienmasse hauptsächlich in Form von Nukleoproteiden vorhanden. Die größte Intensität der Atmung wurde während des 4.—10. Tages beobachtet. Sodann ging die Ausscheidung der Kohlensäure zurück.

Das Bacterium Hartlebi atmete in einer Giltay-Aberson'schen Lösung für je 1 g Bakterienmasse 0,6 g CO_2 aus. Dieselbe Menge von Clostridium gelatinosum, einem notorischen Ammonisator, lieferte innerhalb derselben Zeit nur 0,48 g CO_2.

Diese Bakterien stehen daher an Atmungsenergie sehr beträchtlich hinter dem Azotobakter zurück.

Man darf annehmen, daß die Assimilation des elementaren Stickstoffs durch Azotobakter von dessen Atmungsenergie abhängt, und vielleicht auch von der Menge des gleichzeitig gebildeten Wasserstoffs, von dem ein Teil wahrscheinlich bei der Assimilierung des Stickstoffs mitwirkt.

Hüppe und Heräus wiesen um die Mitte der 80er Jahre auf die Existenz von Bakterien hin, welche ähnliche Wirkungen wie das Chlorophyll zeigten. Es waren Bakterien, welche ihre organische Substanz aufbauen, indem sie auch im Dunkeln Kohlensäure in Form

von kohlensaurem Ammoniak, ja Kohlensäure bei Gegenwart von Ammoniaksalzen assimilieren, auch wenn kein Chlorophyll vorhanden ist.[1])

Th. Remy[2]) schilderte in einem Vortrage die bis 1897 erworbene Kenntnis von der Stickstoffsammlung durch Vermittelung von Bakterien.

M. Berthelot, Chimie végétale et agricole. 1899, 4 Bände.

Schriebeaux, L'Azote de l'air comme engrais. (Mitteilung von Gerlach und Wagner.) Rev. ind. 1903, 34, 302.

Gerlach und Vogel[3]) führten die Ergebnisse der praktischen Versuche von Kühn über die stickstoffsammelnden Bakterien an und erwähnten auch die Beobachtungen von Beijerinck und Winogradsky. Wir werden später darauf zurückkommen.

Thiele, Die Verarbeitung des atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroorganismen. Landw. Versuchsstationen 1905, 63, 161.

Vogel, Assimilierung des freien, elementaren Stickstoffs durch Mikroorganismen (Stickstoffsammlung durch Mikroorganismen ohne Symbiose mit Leguminosen). Zentralbl. Bakter. 1905 (2), 15, 33.

Stefan, Leguminosenknöllchen (Anatomie). Zentralbl. Bakter. 1906, II, 16, 131.

Buhlert und Fickendey, Methodik der bakteriologischen Bodenuntersuchung. Zentralbl. Bakter. 1906, II, 16, 399.

Pringsheim, Ein Stickstoff assimilierendes Clostridium. Zentralbl. Bakter. 1906, II, 16, 795.

Stoklasa, Biologie des Bodens. Zentralbl. Agrikult.-Chem. 1906, 35, 76.

Warmbold, Biologie stickstoffbindender Bakterien. Landw. Jahrb. 1906, 35, 1; Zentralbl. Agrik.-Chem. 35, 367.

Haselhoff und Bredemann, Anaërobe stickstoffsammelnde Bakterien. Landw. Jahrb. 1906, 35, 380.

Heinze, Mikrobiologische Bodenkunde. Zentralbl. Bakt. 1906, II, 86, 640.

Heinze, Die Stickstoffassimilation durch niedere Organismen. Landw. Jahrb. 1906, 35, 889.

A. Koch, Versuche über stickstoffbindende Bakterien. Zentralbl. Agrik. Chem. 1906, 35, 364; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 967.

J. G. Lipman, Chemische und bakteriologische Faktoren bei der Ammoniakbildung aus Bodenstickstoff. Transact. Amer. Chem. Soc. 1906; Science 1906, 24, 195; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 969.

P. Vageler führt die wichtigsten der hier erwähnten Mikroorganismen in Abbildungen vor (Umschau, Frankfurt a. M. 1907, 302—308).

Die Erhaltung des Grunewaldes. Denkschrift Jena 1907. Gustav Fischer.

Eine ganz andere Art der Assimilierung des Luftstickstoffs glaubt Jamieson[4]) beobachtet zu haben. Nach vieljährigen Untersuchungen hält er die mehrzelligen Pflanzenhaare, die in der Spitzenzelle mitunter noch Chlorophyll erkennen lassen, für Organe, durch welche die Pflanzen Stickstoff aus der Luft direkt in Eiweiß umwandeln. Er nennt diese Haare Albumingeneratoren.

Es handelt sich hier um Pflanzen, welche an den Boden nur geringe Anforderungen stellen, aber trotzdem in ihrer Trockensubstanz einen hohen Stickstoffgehalt aufweisen. Hierher gehören die sogenannten „Unkräuter“: der gewöhnliche Ackersprögel (Spergula arvensis), die Brennessel und viele andere Pflanzenfamilien. Bei den Gramineen, den Gräsern und Getreidearten sind diese Vorgänge kaum noch wahrzunehmen.

Diese Beobachtungen erfordern aber noch zeitraubende quantitative Nachprüfungen, zu denen Jamieson auffordert.

Neben den hier geschilderten biologischen Vorgängen finden auch — ähnlich wie bei der Nitrifikation und Denitrifikation — rein chemische Prozesse statt, und zwar hier enzymatische, welche J. Stoklasa an der Zuckerrübe studiert hat.[5])

---

[1]) Aus Plagemann, l. c. S. 52 entnommen.

[2]) Th. Remy, Zeitschr. angew. Chem. 1897, 767.

[3]) Gerlach und Vogel, Zentralbl. f. Bakteriologie, II. Abt 1902, Band 8, S. 669.

[4]) Jamieson, Utilisation of nitrogen in air by plants. Chem. News 1906, 94, 102; Umschau, 1906, S. 713—714.

[5]) J. Stoklasa, VI. Intern. Kongr. für angew. Chem. in Rom. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 908; auch 1907, 493.

: zum Leben und Gedeihen der Pflanzen erforderliche Stickstoff
o nicht nur aus sich zersetzenden organischen Substanzen (Dünger)
nen, sondern auch durch Vermittlung der Bodenbakterien aus
reits mineralisierten Stickstoff (Ammoniak und Salpeter), oder sogar
ı Stickstoff der Luft. Ja, daneben gehen noch direkt assimilierende
che, enzymatische und chemische Prozesse einher, welche dem
ım der Pflanzen dienen.
. de Ruyter de Wildt[1]) hat diese Beobachtungen in gedrängter
usammengestellt und auch noch andere Ansichten zugefügt.

ezielle Untersuchungen. Wir haben eine allgemeine Besprechung
ıgstoffe, der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanz, der
inigung des Bodens und der Assimilierung des Luftstickstoffs vor-
ickt, weil wir auf sie bei den folgenden speziellen Untersuchungen
g Bezug nehmen müssen.
rbemerkungen. Nachdem schon die alten Kulturvölker um
telmeer und auch die Chinesen und die Inkas den Wert der Feld-
g richtig erkannt hatten, mußte die Düngerlehre der Neuzeit erst
neu geschaffen werden, da sie seit der Völkerwanderung in der
les Mittelalters verloren gegangen war.
: Grundlage der heutigen Düngerlehre bilden die Arbeiten des
estorbenen Justus v. Liebig über die Ernährung der Pflanzen.
40 bemühte er sich, den Landwirten klar zu machen, daß das
gsvermögen auch der fruchtbarsten Felder ohne
der herausgezogenen Stoffe auf die Dauer nicht
ht erhalten werden kann.
aller Energie bekämpfte Liebig die seit Jahrhunderten betriebene
tallmistwirtschaft. Denn mit dem Stallmist werden den Äckern
uchteile der Stoffe ersetzt, die ihnen mit den geernteten Feld-
ı entzogen werden. Verarmung des Bodens und damit Verringerung
lwirtschaftlichen Erträge waren die unausbleibliche Folge.
bei ist wohl zu beachten, daß das bloße Vorhandensein der Stoffe,
ı Pflanzenkörper aufbauen, z. B. in Form von Granit, Porphyr,
nd pflanzlichen oder tierischen Kadavern, für die Ernährung und
leihen der lebenden Pflanze unerheblich ist; die Stoffe, welche die
braucht, müssen in löslicher Form vorhanden sein, so daß die
ngsorgane der Wurzeln sie aufnehmen und der Assimilieruug zu-
können. Liebig sagt darüber:
: Nahrungsmittel aller grünen Gewächse sind unorganische oder
ubstanzen. Der Mist, die Exkremente der Tiere und Menschen,
oh und anderen Dingen vermischt, wirken nicht durch ihre
hen Bestandteile auf das Pflanzenleben ein, sondern indirekt durch
dukte ihres Fäulnis- und Verwesungsprozesses, also infolge des
ıges ihres Kohlenstoffs in Kohlensäure, und ihres Stickstoffs in
iak oder Salpetersäure. Der organische Dünger läßt sich demnach
durch anorganische Verbindungen, in welche er im Boden zerfällt.
ne hier auf die Bestandteile der Pflanzen und namentlich der Feld-
näher einzugehen,[2]) mag hier vorgreifend erwähnt werden, daß
Pflanze zugeführten Nährstoffe auch Wirkungen aufeinander ausüben,

---

uyter de Wildt, Wetenschappelyke bijtrage tot: II: biologische en electro-
· binding der atmosferische stickstof. Rhenen 1907, Watering.
enaueres darüber in v. d. Goltz, Handbuch der gesamten Landwirtschaft. Darin
er, Düngung des Bodens. Ferner Paul Wagner in Darmstadt, Düngungsfragen.
en aus A. Plagemann, Der Chilesalpeter, Berlin 1905, S. 44—59.

derart, daß z. B. die Pflanze, wenn sie reichlich Stickstoff in assimilierungsfähiger Form vorfindet, dadurch so gekräftigt wird, daß sie auch mehr Phosphorsäure und Kali aufnehmen kann.

Der Pflanzenkörper enthält stets folgende Stoffe:

Kohlenstoff,
Sauerstoff } im Mengenverhältnis des Wassers,
Wasserstoff }
Stickstoff,
Phosphorsäure,
Schwefelsäure, vielleicht zum Teil als Schwefel,
Kali,
Kalk,
Magnesia,
Eisenoxyd,
Chlor,
Natron,
Kieselsäure.

Die 10 ersten Stoffe sind zum Aufbau des Pflanzenkörpers unentbehrlich. Die 3 letztgenannten sind keine Pflanzennährstoffe; sie gelangen nur, weil sie überall vorhanden sind, akzessorisch in den Pflanzenkörper. Außerdem enthalten manche Pflanzen noch andere Bestandteile, wie z. B. Jod in den Seetangen.

Während die Pflanze durch ihre Atmungsorgane: die Spaltöffnungen an der Unterseite der Blätter und an grünen Trieben, Sauerstoff und Kohlenstoff (in Form von Kohlensäure) direkt aufnehmen kann, und auch die direkte Aufnahme des Stickstoffs aus der Luft neuerdings wahrscheinlich geworden ist, müssen sicher der größte Teil des erforderlichen Stickstoffs und alle übrigen angeführten Stoffe durch die Ernährungsorgane der Wurzeln in flüssiger Form aus dem Boden entnommen werden.

Boden. Im vorigen Abschnitt haben wir die biologischen Vorgänge im Boden, soweit sie hier in Betracht kommen, zu schildern versucht. Aber außerdem finden im Boden noch viele andere Prozesse statt: Verwitterung des Gesteins; allmähliche Spaltung und Auflösung der Feldspath- und Glimmersubstanz; Aufsteigen und Versickern löslicher Salze, und dementsprechend Auswittern oder Fortschwemmen solcher Salze; die Humusbildung; das Leben und die Vermehrung pathogener Mikroben und sonstiger Spaltpilze, die vielgestaltige Gärungserscheinungen hervorrufen, und dergl. mehr. Alle diese Vorgänge sind in der angeführten Literatur ausführlich behandelt worden. Hier können wir uns nur mit den Ergebnissen aller dieser Vorgänge beschäftigen, soweit sie den Verbleib des Stickstoffs betreffen.

Um für die folgenden Angaben einen Maßstab zu haben, mögen hier Bodenanalysen von Grimm[1]) folgen:

Humoser leichter Sandboden enthielt getrocknet:

0,174 Proz. N
0,123 „ P_2O_5
0,130 „ CaO
0,096 „ K_2O
0,845 „ Fe_2O_3 u. Al_2O_3

Ein in guter Kultur stehender sandiger milder Lehmboden enthielt getrocknet:

[1]) Grimm, Vergleichende Versuche über die Düngewirkung neuer Phosphate. Chem. Ind. 1901, 214 und 216.

0,134 Proz. Stickstoff
0,177 „ Phosphorsäure
0,320 „ Kalk.

Jos. v. Fodor[1]) hat 67 reine Bodenmuster aus der Umgegend von Budapest und 40 sehr unreine Bodenmuster aus der Nähe von Aborten untersucht. Wir geben hier nur nach J. König die Durchschnitte von je 10 der charakteristischesten und von allen Mustern in Milligrammen aus 1 kg Bodenmuster:

Reiner Boden:	Organischer Stickstoff mg	Ammoniak mg	Salpetersäure mg
Aus 10 Mustern	79,5	4,7	118,2
Aus allen 67 Mustern	68,6	6,9	121,0
Verunreinigter Boden:			
Aus 10 Mustern	1053,8	137,7	11,2*)
Aus allen 40 Mustern	1132,0	33,5	217,0

*) Darin 7 Muster mit 0, die übrigen mit 9; 19,7; und 83,4 mg.

Der mit organischem Stickstoff überladene Boden enthält naturgemäß auch mehr Ammoniak und Salpetersäure, als der ungedüngte reine Boden; aber die Salpeterbildung schreitet im stark verunreinigten Boden sehr viel langsamer fort als im reineren Boden. In letzterem ist die Oxydation sehr viel vollkommener als im unreinen.

Berthelot und André[2]) nehmen an, daß der organische Stickstoff in der Ackererde in Form von gemischten Amiden und eiweißartigen Körpern enthalten sei. Sie haben gefunden, daß die Veränderlichkeit der Amidokörper in der Erde durch Salzsäure mit der Dauer der Berührung und der Temperatur der Säure zunimmt. Auch kalte Alkalien und kochendes Wasser rufen ähnliche Spaltungen hervor. Die Spuren Ammoniak, welche fortwährend von der Ackererde abgegeben werden, sind einer solchen Spaltung zuzuschreiben.

Wir haben gesehen, daß die chemischen Vorgänge der Verwesung und die biologischen Vorgänge der Nitrifikation Sauerstoff verbrauchen, und am lebhaftesten in einer Zone 20—25 cm unter der Erdoberfläche stattfinden, wo zwar Luft noch hindringt, aber das Licht bereits ausgeschlossen ist. Von dieser Zone aus, in der die Wurzeln der meisten Kulturpflanzen stecken, findet eine Verteilung der Nährsubstanzen nach unten und nach oben statt. Einfallender Regen schwemmt die löslichen Salze nach der Tiefe bis zum Grundwasser fort. Bei Trockenheit dagegen, wenn von der Erdoberfläche große Mengen Wasser verdampfen, wirken die oberen ausgetrockneten Erdschichten durch Kapillarattraktion aufsaugend auf die unteren Salzlösungen. Indem diese verdampfen, lassen sie die in ihnen gelösten Stoffe in den oberen Erdschichten zurück, die bis zum Ausblühen reich daran werden können.

[1]) J. v. Fodor, Hygien. Untersuchungen über Luft, Boden und Wasser. Braunschweig 1882 und 1886, S. 211. Aus J. König, l. c. 1887, S. 83 entnommen.

[2]) Berthelot und André, Bull. Soc. Chim. 1887, 47, 846; Chem. Ind. 1887, 361.

Man hat früher in dieser Ansammlung der Nährsalze in der oberen Erdkrume eine besondere Kraft der Erdoberfläche zu erkennen geglaubt. Die Ansammlung ist ein Ausdruck für die Regenhöhe und die Verteilung der Tage auf nasse und trockene. Sie erklärt sich einfach und leicht verständlich durch rein physikalische Vorgänge.

Zahlreiche Bodenanalysen von Fodor zeigen die tatsächlichen Wirkungen dieser Vorgänge. In je 1 kg Erde aus verschiedenen Tiefen entnommen wurden folgende Mengen in Milligrammen gefunden:

Gewöhnlicher Kulturboden	Organischer Kohlenstoff mg	Organischer Stickstoff mg	Ammoniak mg	Salpetrige Säure mg	Salpetersäure mg
Aus 1 m Tiefe.					
Mittel aus mehreren Mustern	—	403	12,8	0,98	140
Mittel aus 400 Mustern . .	4670	466,5	16,3	0,80	188
Aus 2 m Tiefe.					
Mittel aus mehreren Mustern	—	321	10,2	1,14	155
Mittel aus 400 Mustern . .	4810	323,6	12,3	0,85	223
Aus 4 m Tiefe.					
Mittel aus mehreren Mustern	—	210	7,2	1,14	177
Mittel aus 400 Mustern . .	2900	191,0	7,7	0,68	219

Die organischen Düngstoffe bleiben nahe der Oberfläche, wo ihre Verwesung stattfindet. Die Nitrate dagegen werden in die Tiefe geschwemmt. Man kann daraus schließen, daß in Ungarn die Wirkung der Regentage die Wirkung der trockenen Tage überwiegt.

In äußerst stark verunreinigtem Boden wird dieses Bild getrübt, weil die Nitratbildung überhaupt etwas behindert ist. Je 1 kg Boden ergab:

Äußerst stark verunreinigter Boden. Durchschnitt aus 60 Mustern	Organischer Kohlenstoff mg	Organischer Stickstoff mg	Ammoniak mg	Salpetrige Säure mg	Salpetersäure mg
Aus 1 m Tiefe	11 340	1178,0	39,3	0,34	262
Aus 2 m Tiefe	8 240	534,9	25,1	0,64	246
Aus 4 m Tiefe	3 670	262,0	14,8	0,80	172

Wir sehen hieraus, daß die organischen Substanzen in den oberen Schichten festgehalten werden; denn solange sie nicht in lösliche Verbindungen übergeführt sind, können sie nicht wandern. Gleichzeitig verringern sie die Durchlässigkeit des Bodens, und sperren den Zutritt von Sauerstoff ab, oder verbrauchen ihn so rasch, daß für die tiefer liegenden organischen Substanzen nicht mehr genug übrig bleibt. Unter solchen Umständen muß naturgemäß nahe der Oberfläche, wo die meiste organische Substanz in Verwesung begriffen ist, auch die größte Menge Ammoniak und Salpetersäure vorhanden sein. Was durch Regen fortgewaschen wird, wird rasch durch Neubildung ersetzt. Die Neubildung

in den obersten Erdschichten ist so energisch, daß die Wirkung des Fortwaschens nicht ins Gewicht fällt. Stark gedüngter Boden kann daher auch große Regenmengen ertragen. Die Kultur unserer Rieselfelder beruht auf diesen Tatsachen.

Da die letzte Tafel das Bild eines mit organischem Stickstoff überladenen Bodens gibt, während die vorletzte Tafel durchschnittlichen Kulturboden zeigt, so kann man die für einen Landstreifen zweckmäßige Stickstoffdüngung derart berechnen, daß die Bodenmischung zwischen den beiden letzten Tafeln, aber näher bei der vorletzten, liegt.

Wir wollen hier noch die Untersuchungen von G. Wolffhügel[1]) anführen, der seine Ergebnisse nicht in Milligrammen, sondern in Kilogrammen, also 1 Million mal größer ausdrückte. Er untersuchte den Boden in München an nicht infizierten Stellen (Normalboden), und in der Nähe von Sielen, Abtritt- und Düngergruben, und fand in 1 cbm Erdboden folgende Mengen:

1 cbm Erdboden	Aus einer Tiefe von	In kaltem Wasser löslich					In kaltem Wasser unlöslich	
		Gesamtmenge	Glühverlust	Organische Substanzen	Salpetersäure	Chlor	Glühverlust	Stickstoff
	m	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Normalboden . . .	3,7	0,211	0,052	0,118	0,012	0,010	1,504	0,014
Aus der Nähe von 9 Sielen im Mittel .	3,6	0,217	0,091	0,093	0,018	0,021	3,356	0,055
Aus der Nähe von 6 Abtritten im Mittel	2,4	0,603	0,185	1,257	0,019	0,110	5,461	0,060
4,5 m von einer Dünggrube entfernt . .	2,3	4,710	1,500	2,230	0,460	0,330	39,772	0,956

Man erkennt hieraus, daß bei Überladung des Bodens mit organischen Substanzen und beständigem überreichlichem Nachschub die Salpeterbildung erlahmt, weil der dazu erforderliche Sauerstoff zu anderen Zwecken, namentlich zur Bildung von Kohlensäure verbraucht wird.

Die Literatur über Bodenuntersuchungen ist so überaus reich, daß wir uns darauf beschränken müssen, außer den schon früher angeführten Arbeiten nur noch folgende zu erwähnen:

Chuard hat in Torferde eine lebhafte Nitrifikation beobachtet. Compt. rend. 1892, 114, 181; Chem.-Ztg. 1892, Rep. 53.

Krüger und Schneidewind, Ursachen und Bedeutung der Salpeterzersetzung im Boden. Zentralbl. Agrik. Chem. 1900, 29, 368.

Godlewski, Einfluß der gasförmigen Kohlensäure auf die Salpeterbildung im Boden. Z. Zuckerindustrie 1900, 50, 708.

Maassen, Zersetzung der Nitrate und Nitrite durch Bakterien. Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamt 1901, 18, 21.

Gérardin, Épuration de l'air par le sol. Compt. rend. 1901, 132, 157; Rev. ind. 1901, 32, 64.

King und Whitson, Bildung und Verteilung von salpetersauren Salzen im bebauten Boden. Zentralbl. Agrik. Chem. 1903, 32, 434.

H. v. Feilitzer, Einfluß des Saatguts, des Bodens und der Düngung auf den Mehl-

[1]) Wolffhügel, Zeitschr. f. Biologie 1875, S. 459. J. König, Verunreinigung der Gewässer, 1887, S. 88.

gehalt des Weizens und der Gerste. Z. f. Landw. 1904, **52**, 401; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 146.

Stutzer, Fortschritte der Agrikulturchemie im Jahre 1904. Chem.-Ztg. 1905, 29, 257.

Zielstorff, Die Agrikulturchemie im Jahre 1904 und im ersten Halbjahr 1905. Chemische Zeitschr. 1905, **4**, 178 und 491.

Harrison, Review of foreign work in agricultural chemistry. J. Amer. Chem. Soc. 1905, **27**, 761.

Malette, Analyse des terres. Rev. techn. 1905, **26**, 709.

Dumont, Analyse mineralogique des terres arables. Compt. rend. 1905, **140**, 1111.

Schmoeger, Zusammensetzung westpreußischer Böden. Landw. Jahrb. 1905, **34**, 145 und 165.

Bestimmung der Salpetersäure im Boden. Landw. Versuchsstationen 1905, **63**, 239.

Voorhees und Lipman, Experiments on the accumulation and utilisation of atmospheric nitrogen in the soil. J. Amer. Chem. Soc. 1905, **27**, 556.

Sutherst, Percolation of rain-water through soils. Chem. News 1905, **92**, 49.

A. D. Hall weist durch zahlreiche Analysen nach, daß die Bodenanalyse durch Analyse der Asche der darauf gewachsenen Pflanzen unzuverlässig ist. Zentralbl. Agrik. Chem. 1905, **34**, 649; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 970.

Stoklasa und Vitek, Einfluß verschiedener Kohlenhydrate auf die Metamorphose des Nitrats durch Bakterien. Zentralbl. Bakt. 1905 (2) **14**, 102.

Stoklasa und Ernest, Ursprung, Menge und Bedeutung des Kohlendioxyds im Boden. Zentralbl. Bakt. 1905 (2), **14**, 723; Zeitschr. Kohlensäure-Ind. 1905, **11**, 553.

King und mehrere andere, Bildung und Verbreitung von Nitraten und anderen wasserlöslichen Salzen in Ackerböden. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1905, **34**, 723.

Löhnis, Verlauf der Stickstoffumsetzungen in der Ackererde. Zentralbl. Bakt. 1905 (2), **15**, 361.

Hugo Fischer, Lebensbedingungen von stickstoffsammelnden Bakterien. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1905, **34**, 224; Zentralbl. Bakt. 1905 (2), **14**, 33.

Pfeiffer, Stickstoffsammelnde Bakterien. Brache und Raubbau. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1905, **34**, 599.

Löhnis, Stickstoffbakterien (stickstoffoxydierende, salpeterassimilierende und Harnstoffbakterien). Zentralbl. Bakt. 1905 (2), **14**, 1 und 582.

Müntz und Laine, Nitrification intensive. Compt. rend. 1905, **141**, 861; **142**, 1240. (Bredemann, „Umschau" **1906**, 760, 834.)

Grandeau, Über die von Winogradsky entdeckten nitrifizierenden Mikroben. J. d'Agricult. 1905, **69** (1), S. 332.

Grandeau, Nitrification du sol (Microbes nitreux). J. d'Agricult. 1905, **69** (1), S. 369.

C. v. Seelhorst und Fresenius, Über den Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf den Gehalt des Haferstrohs an Eiweißstoffen. J. f. Landw. 1905, **53**, 27; Zentralbl. Agrik.-Chem. **34**, 295; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 146 und 674.

B. Sjollema, Anwendung von Farbstoffen bei Bodenuntersuchungen. Wenn man einige Gramm eines lehmigen oder tonigen Bodens mit einer wässerigen Lösung von Fuchsin, Methylviolett, Methylenblau usw. schüttelt, so entfärbt sich die Mischung, während der Farbstoff von den Kolloidsubstanzen aufgenommen wird. Quarz bleibt ungefärbt; Silikate meistens. Zentralbl. Agrik.-Chem. **34**, 423; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 715.

H. Mehring, Die Glühverlustbestimmung bei der Bodenanalyse. J. f. Landw. 1905, **53**, 229; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1333.

Stutzer, Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikultur-Chemie im Jahre 1905. Chem.-Ztg. 1906, **30**, 313.

Zielstorff, Die Agrikultur-Chemie im zweiten Halbjahr 1905. Chem. Zeitschr. 1906, 5. 73 u. fg.

J. G. Lipman, Chemische und bakteriologische Faktoren bei der Ammoniakbildung des Bodenstickstoffs. Transactions Amer. Chem. Soc. Ithaca 1906; Science, 1906, **24**, 195; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 969.

Krüger, Einfluß der Bodenbakterien auf die Feuchtigkeit des Bodens. Jahrb. Landw. G. 1906, **21**, 393.

Ampola e de Garzia, Denitrificazione nel suolo agrario. Gaz. chim. ital. 1906, **36**, II, 893.

v. Seelhorst und Müller, Wasserhaushalt im Boden und Wasserverbrauch der Pflanzen. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1906, **35**, 145.

v. Seelhorst, Eindringen von Regenwasser auf einem Sandboden und auf einem Lehmboden. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1906, **35**. 499.

v. Seelhorst, Verdunstung eines behackten und eines nicht behackten, in der Stoppel liegenden Bodens. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1906, **35**, 499.

Rôle de la matière organique dans la nitrification (pour obtenir une nitrification rapide et abondante de l'azote ammoniacale dans les nitrières artificielles). **Génie civile 1906, 48**, 315.

B. Heinze, Rolle der Mikroorganismen im Ackerboden. Umschau 1906, 1005.
M. Hoffmann, Die Düngerwirkung der Luftstickstoffpräparate (N-Dünger, Kalksalpeter, Kalkstickstoff und Stickstofikalk.) Mitt. d. d. Landw.-Ges. 1906, 21, 43; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1332 und auch 1333.
G. Fascetti, Bodenanalyse in Italien. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 913.
J. Litzendorff, Benutzung von Nitron zur Bestimmung der Salpetersäure in Feldböden, Komposterde, Gartenerde und Pflanzen. Mit zahlreichen Analysen. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 2209.

Grundwasser. Genaue Beobachtungen und Angaben über die Versickerungsverhältnisse des Regenwassers im Erdboden verdanken wir A. W. v. Hofmann.[1]) Ein Auszug aus diesen Arbeiten findet sich in dem Werk von Kubel, Tiemann, Gärtner, Untersuchung des Wassers, Braunschweig 1889, S. 475.

Durchschnittsmuster des Grundwassers kann man den gewöhnlichen Brunnen entnehmen, die uns das Trinkwasser liefern. Die umfassendsten Wasseruntersuchungen sind von der Englischen Rivers Pollution Commission 1869—1874 ausgeführt worden. In deren 6. Bericht von 1874 sind besonders die stickstoffhaltigen Verunreinigungen des Wassers behandelt worden.[2]) Edward Frankland, Mitglied der Kommission, gibt in Hofmann's Bericht über die Wiener Weltausstellung, Braunschweig 1875, S. 47—73 eine gedrängte Darstellung der Ergebnisse, die er zusammen mit H. E. Armstrong erhalten hat. Diese Ergebnisse finden sich in abgekürzter Form auch in J. König, Verunreinigung der Gewässer, Berlin 1887, 2. Auflage 1899, und in der Denkschrift des Verfassers mit demselben Titel, Berlin 1890, S. 31 u. fg.

In je 1 Liter Wasser wurden in Milligrammen gefunden:

Beschreibung des Wassers	Anzahl der Analysen	Gesamtmenge der festen Bestandteile	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Ammoniak	Stickstoff als Nitrit und Nitrat	Gesamtmenge d. gebundenen Stickstoffs
4. Regenwasser:							
über ganz England 1869—73	73	39,5	0,99	0,22	0,50	0,07	0,79
für Hausgebrauch gesammelt	8	240,5	2,57	0,80	1,15	11,40	13,15
5. Tagewasser von kultiviertem Land:							
von ungedüngtem Feld, 1 aus	15	264,8	3,16	0,76	0	0,88	1,64
aus kalkfreien Bezirken . .	31	95,2	2,76	0,34	0,07	0,89	1,28
aus kalkhaltigen Gegenden	144	300,8	2,68	0,53	0,05	2,57	3,14
von gedüngten Feldern . .	13	259,0	6,33	1,15	0,09	4,44	6,14
von Rieselfeldern	72	640,2	9,82	1,91	3,88	7,56	12,66
von Ödland, 1 Analyse aus	15	264,0	0,98	0,42	0,20	17,32	17,90
6. Flachbrunnenwasser:							
Boon's Well, Joybridge, Devonshire, 1 aus . . .	420	124,0	2,38	1,32	5,60	0,21	6,14
Queen's square, Bloomsbury, London, 1 aus	420	2765,0	3,42	1,91	15,50	181,79	196,46

[1]) Hofmann, Grundwasser und Bodenfeuchtigkeit. Archiv f. Hygiene, Band I, S. 273. Über das Eindringen von Verunreinigungen in den Boden und Grundwasser. Archiv f. Hygiene. Band II, S. 145.
[2]) In der Königlichen Bibliothek in Berlin unter Fb, 5608 zu finden.

Das letzte Flachbrunnenwasser war klar und von gutem Geschmack. Möglicherweise lag dort vor vielen Jahrhunderten eine Begräbnisstätte, oder in jüngerer Zeit ein Schlachthaus oder eine Abdeckerei, oder sind gegenwärtig die nächsten Abortgruben so weit entfernt, daß die nitrifizierenden Bakterien im Boden ihren Beruf erfüllen können. Der enorme Salpetergehalt des Wassers aus dem letztgenannten Brunnen, aus dem beständig geschöpft wird, spricht bei dem zehnfach geringeren Ammoniakgehalt für eine sehr ergiebige Stickstoffquelle älteren Ursprungs.

Analysen von Regenwasser nach Bobierre und Angus Smith haben wir bereits S. 103—105 angeführt. Da die dortigen Angaben von Grammen im Kubikmeter dieselbe Beziehung darstellen, wie hier Milligramme im Liter, so sind die Zahlen unmittelbar, wie sie stehen, miteinander vergleichbar. Frankland und Armstrong haben noch viele andere Angaben gemacht, die an den angeführten Literaturstellen nachgesehen werden mögen.

A. W. Hofmann und H. M. Witt[1]) fanden um 1856 aus zahlreichen Analysen in 1 Liter Londoner Regenwasser nur 0,32 mg Gesamtstickstoff, also weniger als die Hälfte der Mengen, die Frankland und Armstrong 18 Jahre später über ganz England beobachteten.

Beim Eindringen in den Erdboden nimmt das Regenwasser die löslichen stickstoffhaltigen Substanzen, welche es vorfindet, also namentlich die bereits mineralisierten, wie Ammoniaksalze, Nitrite und Nitrate, in sich auf und führt sie in das Grundwasser. Dessen Gehalt an Stickstoff kann je nach den örtlichen Bedingungen zwischen sehr weiten Grenzen schwanken. Die letzte Tafel zeigt Gehalte von 1,28—196,46 mg im Liter. Spätere Analysen zeigen noch bedeutend größere Gehalte.

J. König[2]) hat seine eigenen Untersuchungen über die Brunnenwässer von Münster mit den Angaben von F. Fischer über verschiedene Städte und der Angabe von Fr. Hulwa über Breslau zu einer Tafel vereinigt, aus der wir die hier interessierenden Zahlen anführen:

Städtische Brunnenwasser.

1 Liter Brunnenwass.	Anzahl der Brunnen	Grenzen	Organische Substanz	Ammoniak	Salpetrige Säure	Salpetersäure (N_2O_5)
			mg	mg	mg	mg
Barmen . .	51	Max.	150	stark	—	550
		Min.	0	0	—	8
Berlin . . .	25	Max.	717	—	—	358
		Min.	88	—	—	6
Bonn . . .	48	Max.	49	stark	stark	334
		Min.	5	0	0	Spur
Breslau . .	150	Max.	727	3	10	530
		Min.	26	Spur	0	0
Koblenz . .	56	Max.	1268	—	—	229
		Min.	27	—	—	Spur
Darmstadt .	36	Max.	105	stark	stark	380
		Min.	7	schwach	schwach	10

[1]) Hofmanns Bericht 1875, S. 54.
[2]) J. König, Verunreinigung der Gewässer, 1887, S. 85; 2. Aufl. 1899.

Liter enwass.	Anzahl der Brunnen	Grenzen	Organische Substanz mg	Ammoniak mg	Salpetrige Säure mg	Salpetersäure (N_2O_5) mg
urg .	10	Max.	243	0	Spur	387
		Min.	0	0	0	0
ver .	112	Max.	4198	104,4	sehr stark	476
		Min.	Spur	0	0	7
sberg .	6	Max.	190	5,0	11,4	114
		Min.	30	0,1	0	3
g . .	10	Max.	112	sehr stark	sehr stark	437
		Min.	22	Spur	Spur	Spur
burg .	—	Max.	356	0,2	stark	1130
		Min.	—	0,1	—	113
er . .	37	Max.	390	18,9	stark	268
		Min.	79	0,0	0,0	14

us dem geringen Ammoniakgehalt und dem mitunter enorm hohen gehalt ist ersichtlich, daß die Trinkwasserbrunnen in deutschen n durchweg in ausreichend großer Entfernung von Abortgruben gt sind.

v. Fodor hat die Brunnenwässer von 38 Häusern in Budapest, Boden in 1—4 m Tiefe weniger als 200 mg organischen Stick- m Kilogramm enthielt, mit den Brunnenwässern von 68 Häusern hen, deren Boden in 1 kg mehr als 200 mg organischen Stickstoff lt. Je 1 Liter Brunnenwasser enthielt im Durchschnitt:

Bestandteile in mg	Aus reinem Hausboden	Aus unreinem Hausboden
Fester Rückstand	2403	2419
Organische Stoffe	58,50	90,50
Ammoniak . . .	1,15	3,69
Salpetrige Säure .	0,24	0,27
Salpetersäure . .	549	562
Chlor	314	353

ine große Zahl anderer Brunnen in Budapest untersuchte er je m sie weniger oder mehr als 10 Schritte von der nächsten Abort- entfernt waren. In je 1 Liter Brunnenwasser wurden gefunden:

nenwasser von Budapest	Anzahl der Brunnen	Organische Stoffe mg	Ammoniak mg	Salpetersäure mg	Chlor mg
beim Abtritt . .	196	80,5	3,09	538,0	376
nter vom Abtritt	122	79,5	1,61	528,0	362

J. König hat außer den schon angeführten Analysen von 37 Brunnenwässern von Münster noch drei Brunnenwässer von Münster genauer untersucht:

Bestandteile in mg im Liter	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Abdampfrückstand	722,0	2017,6	3577,6
Organische Stoffe	363,4	135,8	169,1
Salpetersäure	142,5	241,3	579,1
Schwefelsäure	108,0	331,6	387,2
Chlor	149,1	301,7	592,8
Kalk	20,0	417,5	813,5
Magnesia	4,5	—	—
Kali	254,5	—	—
Natron	49,0	—	—
Sonstige Bestandteile	Ammoniak viel salpetrige S.	viel salpetrige Säure	viel salpetrige Säure
Reaktion	alkalisch	—	—

Ähnliche Untersuchungen sind auch in Dorpat angestellt worden.

Diese Untersuchungen des Grundwassers geben Aufschluß über den Verbleib des in den Boden gebrachten oder in ihm gebildeten Salpeters. Der Salpeter wird mit Leichtigkeit in das Grundwasser geschwemmt und geht dann für die Vegetation an der Erdoberfläche verloren. Während der Stallmist auf der Brache ausgebreitet wird, um untergepflügt zu werden, wartet man mit der Salpeterdüngung zweckmäßigerweise so lange, bis das eingeeggte Fruchtfeld mit grünen Sprossen bedeckt ist, so daß der Salpeter sofort als Nahrung für die Vegetation dienen kann.

Die Literatur über Verunreinigung des Wassers ist schon früher angeführt worden. Aus der neuesten Zeit sind noch folgende Arbeiten zu erwähnen:

Kostjamin, Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser (mit Brucin). Arch. Hygiene 1900, **38**, 372.

Mennicke, Kritische Studien über die wichtigsten Reagentien zum Nachweis der salpetrigen Säure im Wasser. Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 711.

Lonay, Le sulfate d'ammoniaque comme Nématodicide. Bull. ass. Belge. 1900, 14, 317.

Weston, Apparatus for the determination of ammonia by the Wanklyn method, and of total nitrogen by the Kjeldahl method. J. Amer. Chem. Soc. 1900, **22**, 468.

Winkler, Bestimmung des Albuminoid- und Proteïd-Ammoniaks in Schmutzwässern. Zeitschr. analyt. Chem. 1902, **41**, 290.

Woy, Dosage de l'acide nitrique dans l'eau. Ann. Brasserie 1902, **5**, 538.

Absorption von Ammoniak aus dem Wasser durch Algen. Engineering 1902, **74**, 602.

Frerichs, Quantitative Bestimmung der Salpetersäure im Wasser (als Chloride). Arch. Pharm. 1903, **241**, 47.

Bestimmung der Salpetersäure im Wasser mittels Zinnchlorür. Pharm. Zentralh. 1903, **44**, 95.

Pagnoul, Dosage colorimatrique de traces de nitrates dans les liquides chargés de matières organiques. Bull. Sucreries 1903, **21**, 602.

Arthur Müller, Bestimmung der Salpetersäure im Wasser (als Chloride). Zeitschr. angew. Chem. 1903, **16**, 740.

Richardson and Hollings, Tintometric estimation of nitrites and nitrates in Water by phenol-disulphonic acid. J. Soc. Chem. Ind. **1903**, 616; Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 1232.

C. Weigelt, Die Bonität der natürlichen Gewässer und deren Hilfen bei der chemischen Selbstgesundung unserer Wasserläufe. Chem. Ind. **1905**, 525.

Stickstoffbakterien des Wassers. Fischerei-Zeitg. 1905, **28**, 637.

Trillat und Turchet, Neue Methode zum Nachweis von Ammoniak mittels Jodstickstoffs. Bull. Soc. Chim. Paris 1905, **33**, 304 und 308; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 98 und 486.

Cavalier et Artus, Dosage de l'ammoniaque dans les eaux potables. Bull. Soc. chim. 1905 (3), 33, 745; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 677.

Weston, Determination of nitrogen as Nitrites in Waters. J. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 281.

B. Pfyl, Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart von organischer Substanz. Nahr.- und Genußm. 1905, 10, 101; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 98.

Knipscheer, Untersuchung von Regenwasser. Apoth.-Ztg. 1905, 20, 1046.

Miller, Gehalt des in Rothamstedt gesammelten Regenwassers an Chlor und Stickstoff in Form von Ammoniak und Salpetersäure). Zentralbl. Agrik.-Chem. 1905, 34, 1.

Brown, Practical method of estimating the organic nitrogen in potable waters. J. Chem. Soc. 1905, 87, 1051.

Legler, Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs durch Natriumsulfit. J. Gasbel. 1905, 48, 948.

Noll, Modifikation der Sauerstoffbestimmung im Wasser nach Winkler. Zeitschr. angew Chem. 1905, 1767.

Sutherst, Percolation of rain water through soils. Chem. News 1905, 92, 49.

A. G. Levy, Analyse des Wassers einer Quelle im Simplontunnel. Analyst, 1905, 30, 367; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1866.

E. E. Basch, Zur Deutung technischer Wasseranalysen und über die „Härte"-Grade bei verschiedenen Völkern. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 92.

G. Lunge, Bestimmung der salpetrigen Säure bei Wasseranalysen. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 283.

W. Spring, Ursprung der grünen Färbung der natürlichen Wässer usw. Rec. trav. chim. Pays-Bas. 1906, 25, 32; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 676.

Utz, Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser. Chem.-Ztg. 1906 30, 299; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1097.

J. F. Liverseege, Methode zur Bestimmung des Trübungsgrades im Wasser. J. Soc. Chem. Ind. 1906, 25, 45; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1867.

Roderfeld, Trinkwasseruntersuchung. Apoth.-Ztg. 1906, 21, 220; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1867.

A. Schattenfroh, Gesundes Wasser. Umschau 1907, 1001.

Bodenluft. Die atmosphärische Luft, welche mit dem Gewicht einer Quecksilbersäule von durchschnittlich 760 mm Höhe auf die Erdoberfläche drückt, dringt in die oberen Erdschichten ein, bis sie genügenden Widerstand findet. Dabei nimmt die Luft die Gase auf, welche im Erdboden entstehen. Es handelt sich dabei hauptsächlich um die Gase, welche durch Fäulnis oder Verwesung organischer Substanzen, und durch die Lebensvorgänge der Mikroorganismen im Erdboden gebildet werden.

Die großen Erdbewohner, wie z. B. Feldmäuse, Ratten, Kaninchen, Dachse, Füchse, sondern durch ihre Atmung Kohlensäure aus, die sich im Boden verteilt. Ein Nest mit jungen Feldmäusen, welches sich etwa 35 cm unter der Erdoberfläche befindet, verbreitet außerdem einen Geruch, den der über das Feld laufende Hund wahrnimmt, besonders wenn er seine Schnauze in ein frischbefahrenes Mauseloch steckt. Aber die Menge dieser Gase ist gegen die oben angeführten gering.

Die Bestandteile der Bodenluft werden gewöhnlich in Volumen ausgedrückt, die in 1000 Volumen enthalten sind. Dies ist die Beziehung von Kubikzentimetern im Liter oder von Litern im Kubikmeter.

Max v. Pettenkofer[1]) fand im Alpenkalkgeröllboden von München in 1000 Vol. Bodenluft aus 4 m Tiefe gezogen, folgende Mengen Kohlensäure:

	1871	1872	
Januar—März . . .	3,91	5,74	Vol. CO_2
April—Mai	5,54	12,76	„ „
Juni—September . .	12,74	21,04	„ „

[1]) Pettenkofer, Zeitschr. f. Biologie 1875, S. 392. J. König, l. c. 1887, S. 87.

Daneben war sicher auch Ammoniak vorhanden, dessen Menge aber nicht festgestellt wurde.

Nach H. Fleck enthielten 1000 Volume Bodenluft in Dresden:

Ort und Zeit	Tiefe m	Volume Sauerstoff	Volume Kohlensäure
Botanischer Garten			
Januar—April	2	189	5,2 —20,2
	4	173	15,7 —28,3
Juni—September	2	162,5	28,9 —48,2
	4	162,5	40,0 —55,6
Oktober—November	2	186—197	22,1 —29,8
	4	156—167	43,2 —54,6
Rechtes Elbufer, sandiger Waldboden			
Januar—Mai	2	—	3,92
	4	—	3,90
Juni—September	2	—	5,32— 8,50
	4	—	4,94— 7,11
Oktober—November	2	—	2,28— 4,00
	4	—	2,45— 3,60

Nach M. v. Pettenkofer und Zittel enthielten 1000 Volume Bodenluft aus dem Wüstensand, von Farafreh in 0,5 m Tiefe 0,793, aus 1 m Tiefe in einem dortigen Palmengarten 3,152 Volume Kohlensäure.

Die atmosphärische Luft enthält im Durchschnitt 0,035 Volumprozente Kohlensäure (mit Schwankungen von 0,02—0,04 Vol.-Proz.). Fern von Kohlensäurequellen aus dem Erdinnern enthalten also 1000 Vol. atmosphärische Luft durchschnittlich nur 0,35 Vol. Kohlensäure. Aus den angeführten Beobachtungen über den Kohlensäuregehalt der Bodenluft ist ersichtlich, daß die atmosphärische Luft beim Eindringen in den Erdboden sehr erhebliche Mengen Kohlensäure aufnimmt. Selbst der sterile Wüstensand enthält genügend organische Stoffe, um den Kohlensäuregehalt der eindringenden Luft zu verdoppeln.

Da die Kohlensäure im Boden aus der Zersetzung organischer Substanzen stammt, so darf man neben ihr auch noch $^1/_{10}$—$^1/_5$ ihrer Menge Ammoniak annehmen, von dem der größte Teil in Salpeter übergeht.

Nach A. Levy[1]) enthalten 100 cbm atmosphärische Luft 1,4—4,1 mg Ammoniak; nach F. v. Fodor[2]) 2,5—5,6 mg. Haselhoff und Lindau nehmen einen mittleren Gehalt von 4,61—4,75 mg Ammoniak in 100 cbm Luft an. Im Boden kann dieser Ammoniakgehalt der Luft auf ein Vielfaches steigen, welches zwischen sehr weiten Grenzen liegt, je nach der Menge der vorhandenen und in Zersetzung begriffenen organischen Substanz.

Dehérain und Dupont[3]) haben die Zusammensetzung der in Düngerhaufen einge-

[1]) Levy, Forschungen aus dem Gebiet der Agrikulturphysik 6, 152. Haselhoff und Lindau, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch, Leipzig 1903, S. 279.

[2]) Fodor, Jahresber. f. Agrikulturchemie 25, 68.

[3]) Dehérain und Dupont, Zeitschr. angew. Chem. 1901, 877 (Ref.).

ossenen Gase untersucht und eine sehr energische Bildung von kohlensaurem Ammoniak gestellt.

Urbain, Élimination du méthane dans l'atmosphère par les plants. Compt. rend. 1, 132, 334; Zentralbl. Agrik.-Chem. 1901, 30, 436.

Bericht über die Zusammensetzung der Luft am Observatorium Montsouris. Compt. l. 1902, 135, 89.

Williams, The purification of the atmosphere by ozone. Electr. Rev. 1902, 51, 767.

Schribeaux, L'azote de l'air comme engrais (Mitteilung von Gerlach und Wagner). - ind. 1903, 34, 302.

Stutzer, Fortschritte der Agrikulturchemie im Jahre 1904. Chem.-Ztg. 1905, 29, 257.

Zielstorff, Die Agrikulturchemie im Jahre 1904 und im ersten Halbjahr 1905. rnische Zeitschr. 1905, 4, 178 und 491.

Harrison, Review of foreign work in agricultural chemistry. J. Am. Chem. Soc. 5, 27, 761.

Minssen, Über die Diffusion der Bodenluft in sauren und in neutralen Medien, ins- ndere in Humusböden. Landw. Versuchsstat. 1905, 62, 445.

Vogel, Assimilation des freien elementaren Stickstoffs durch Mikroorganismen (Stick- sammlung durch Mikroorganismen ohne Symbiose mit Leguminosen). Zentralbl. Bakt. 5 (2), 15, 33.

Voorhees und Lipman, Experiments on the accumulation and utilisation of atmo- ric Nitrogen in the Soil. J. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 556.

Stoklasa und Ernest, Ursprung, Menge und Bedeutung des Kohlendioxyds im Boden. ralbl. Bakt. 1905 (2), 14, 723; Zeitschr. Kohlensäure-Ind. 1905, 11, 553.

Löhnis, Verlauf der Stickstoffumsetzungen in der Ackererde. Zentralbl. Bakt. 1905 15, 361.

Ternetz, Assimilation des atmosphärischen Stickstoffs durch einen Torf bewohnenden Zentralbl. Agrik.-Chem. 1905, 34, 205.

Stutzer, Fortschritte auf dem Gebiet der Agrikulturchemie im Jahre 1905. Chem.-Ztg. , 30, 313. Auch Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1395; 1906, 717.

Zielstorff, Die Agrikulturchemie im zweiten Halbjahr 1905. Chem. Zeitschr. 1906, 3 u. fg.

Vergleichstabellen der flüchtigen Stickstoffverbindungen im menschlichen Kote. Pharm. ralh. 1906, 47, 867.

Lidoff, Bestimmung des Stickstoffs in Gasgemischen (durch metallisches Magnesium- er). Chem.-Ztg. 1906, 30, 432.

Einfluß der Stickstoffdüngung. Die Literatur über wissen- aftliche Landwirtschaft ist so überaus reich, und wird durch die Ver- ntlichungen der landwirtschaftlichen Versuchsstationen aller Kultur- der fortgesetzt so rasch vermehrt, daß wir hier nur die wichtigsten l neuesten Ergebnisse anführen können.

Nach Paul Wagner[1]) enthält gut gepflegter Kulturboden im Durch- nitt:

0,14 Proz. Stickstoff
0,13 „ Phosphorsäure
0,12 „ Kali.

Leider ist ein großer Teil des Stickstoffs in unlöslicher Form vor- den (in noch unzersetzten eiweißartigen Substanzen), so daß er für Ernährung der Fruchtpflanzen nicht in Betracht kommt. Letztere nen nur den mineralisierten und dadurch löslich gewordenen Stickstoff Form von Ammoniak, Nitrit und Nitrat aufnehmen. Unter „Kultur- len" ist nur die obere Ackerkrume bis etwa 0,75 m Tiefe verstanden.

Nach Gerlach und Vogel[2]) werden 1 Hektar Kulturboden durch ggen in den jährlichen Ernten 25—30 kg Stickstoff entzogen, die edingt ersetzt werden müssen, wenn man den Roggenbau erfolgreich tsetzen will. Nun führen zwar nach den Versuchen von Kühn die

[1]) P. Wagner, Stickstoffdüngung und Reingewinn. Versuche auf der landwirtschaft- en Versuchsstation Darmstadt. Berlin 1906. Paul Parey.

[2]) Gerlach und Vogel, Zentralbl. f. Bakteriologie, II. Abt. 1902, Band 8, S. 669.

stickstoffsammelnden Bakterien 1 Hektar Boden jährlich sogar 66 kg Stickstoff aus der atmosphärischen Luft zu, allein diesen Stickstoff brauchen die Bakterien größtenteils für sich selbst; ein anderer Teil wird in Form von Nitrat durch Regenwasser fortgeschwemmt.

Unter allen Nitrobaktern hat der von Beijerinck Azotobakter genannte Bazillus die größte Atmungsenergie und das größte Assimilationsvermögen für Stickstoff. Er gedeiht in stickstofffreien Nährlösungen, wenn er nur mit dem Stickstoff der Luft in Berührung ist, und führt ihn in Eiweiß über.

Winogradsky[1]) fand, daß eine Reinkultur des Azotobakters Clostridium Pasteurianum in stickstofffreier Nährlösung in 20 Tagen 28,87 mg Stickstoff aus der Luft assimilierte.

Aber so reich auch die stickstoffsammelnde Tätigkeit der Bakterien ist, so folgen sie doch nur ihrem eigenen Lebenszwange. Der von ihnen aufgenommene und in Eiweiß übergeführte Stickstoff kann für die Kulturpflanzen erst als Nahrung dienen, nachdem die Bakterien abgestorben sind, und ihr Eiweiß in Ammoniak, Nitrit oder Nitrat übergegangen ist. Dazu ist aber die Vegetationsperiode unserer Feldfrüchte zu kurz, und von einem Jahr zum nächsten sind die gebildeten Nitrate bereits durch den Regen fortgewaschen. Daher muß man den zum Gedeihen der Feldfrüchte erforderlichen Stickstoff direkt durch Düngung zufügen.

Der Stallmist enthält nach P. Wagner durchschnittlich 0,5 Proz. Stickstoff.[2]) Auf den großen und gut bewirtschafteten Gütern bringt man für den vierjährigen Turnus 400 Doppelzentner (d. h. 40000 kg) Stallmist auf das Hektar. Das entspricht ungefähr einer Viehhaltung von 0,83 Haupt Großvieh (Pferde und Rinder) für ein Hektar bebauten Boden. Es gibt wenig Wirtschaften, die mehr Stallmist erzeugen, wohl aber viele, die mit weniger auszukommen suchen. Julius Kühn gibt als mittlere Düngung 80 Doppelzentner Stallmist, und als sehr starke Düngung 120 Doppelzentner Stallmist auf 1 Hektar für jedes Jahr gerechnet an. Die obige Annahme Wagner's von 100 Doppelzentnern auf jedes der vier Jahre verteilt, liegt also dazwischen. Zur Erzeugung dieses Stallmistes nimmt Kühn an, daß 1 Stück Großvieh pro Hektar bebauter Fläche jährlich 120 Doppelzentner Stallmist liefert. Wenn für die Düngung bloß 80 Doppelzentner Stallmist im Jahr pro 1 Hektar zur Verfügung stehen, so ist die Viehhaltung auf etwa 0,67 Haupt Großvieh pro Hektar bebaute Fläche eingeschränkt.

Mit den 40000 kg Stallmist, welche dem Boden alle 4 Jahre zugeführt werden, erhält er 200 kg Stickstoff pro Hektar, die für vier Jahre den Bedarf decken sollen. Auf das Jahr kommen also 50 kg Stickstoff pro Hektar. Wenn die Gesamtmenge dieses Stickstoffs in assimilierungsfähiger Form vorhanden wäre, so würde sie für Roggen reichlich genügen. Leider ist aber der größte Teil des Stickstoffs im Stallmist anfänglich in unverwendbarer Form (als Albuminoid-Stickstoff) vorhanden. Im ersten und zweiten Jahre nach der Düngung kann ihm der Regen nicht viel schaden. In dem Maße, wie der Zerfall in Ammoniak und die Oxydation zu Nitrit

[1]) Winogradsky, Comptes rendus 1893, I, Nr. 116, S. 1385. Arch. des sciences biol. publ. par l'Inst. Imp. d. méd. exper. à St. Petersbourg 1895, III, Nr. 4.

[2]) Ausführlicheres darüber in J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. Berlin 1891, S. 122—145. Paul Parey. Die reiche Literatur über Konservierung und Behandlung des Stallmistes wird teilweise in der Literatur über Ammoniak angeführt werden.

und Nitrat fortschreitet, wirkt er als Nahrung für die Feldfrüchte. Im vierten Jahre aber kann der größte Teil des gebildeten Nitrats durch Regen bereits fortgewaschen sein, ehe die Vegetationsperiode der Feldfrüchte beginnt, oder kräftigste Ernährung erfordert.

Aus diesen Gründen ist die angeführte, schon als sehr reichlich erachtete Düngung mit Stallmist unzulänglich, um jedes Jahr hohe Erträge aus dem Boden zu ernten. Wagner meint, daß dem Kulturboden doppelt so viel Stickstoff zugeführt werden müßte, also 400 kg alle vier Jahre oder besser 100 kg jedes Jahr (pro Hektar). Aber das Aufladen, Ausfahren, Abladen und Ausbreiten des Stallmistes auf den Feldern kostet viel Arbeitslöhne. Die sehr voluminöse und doch so schwache Düngung durch Stallmist stellt sich zu teuer!

Daher ist für die intensive Landwirtschaft die künstliche Düngung unabweisliche Notwendigkeit.

Als Übergang zur künstlichen Düngung sind die Versuche zu betrachten, den Gehalt des Stallmistes an Ammoniak und Ammoniaksalzen durch geeignete Behandlung vor Verlust zu schützen oder sogar zu erhöhen. Sehr grundliche Untersuchungen darüber sind auf den landwirtschaftlichen Versuchsstationen ausgeführt worden. Die Ergebnisse bis zum Jahre 1898 sind in der Zeitschr. angew. Chem. 1898, 72—75 zusammengestellt worden. Weitere Vorschläge zur Konservierung des Ammoniaks im Stallmist werden in der Literatur über Ammoniak angeführt werden.

Nach R. Tertjakow[1]) ist der Gehalt des Bodens an Nitratstickstoff abhängig von seinem Kulturzustande. Will der Landwirt mehr Feldfrüchte ernten, so muß er den Boden entsprechend stärker düngen, und die Früchte zweckmäßig wechseln.

F. Falke schilderte die Bedeutung der Salpeterdüngung für Wiesen und die Heuernte. Zentralbl. Agrik. Chem. 1906, 35, 81; Zeitschr. angew. Chew. 1907, 968.

Bei Mangel an geeigneter Düngung zeigen die Kulturpflanzen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Erbsen usw.) charakteristische Hungererscheinungen. Am augenfälligsten sind diese bei Mangel an assimilierungsfähigem Stickstoff. Jeder kann diese Erscheinungen beobachten, wenn er im April bis Juli über ein Fruchtfeld schreitet, und das Aussehen der Pflanzen auf den guten Teilen eines Ackerstreifens vergleicht mit dem Aussehen der Pflanzen auf sandigen Ausläufern.

Stickstoffhungrige Pflanzen sind gelbgrün, sehr stark hungernde grüngelb gefärbt. Ihre Entwicklung ist kümmerlich, die Blätter dünn und weich. Sie geben nur geringe Frucht und wenig Stroh. Auf Stellen, wo sie reichlich Stickstoff finden, sind sie dagegen von dunkel blaugrauer Farbe und kräftiger Entwicklung. Ihre Blätter sind steif und hart, und setzen dem Biegen einen gewissen Widerstand entgegen. Solche Pflanzen geben reichen Kornertrag und viel Stroh.

Phosphorsäurehunger macht sich nach P. Wagner durch charakteristische braune Streifen auf den Blättern bemerklich. Kalihunger erkennt man an gelben, allmählich braun werdenden Flecken der Blätter und an schlaffer Haltung der Pflanzen.

Außerdem beeinflussen sich die Wirkungen der einzelnen Düngmittel auch noch untereinander. So ist z. B. die reichste Düngung mit Phosphorsäure und Kali unwirksam, wenn es an Stickstoff gebricht. Ist dagegen

[1]) Tertjakow, In Biedermanns Zentralbl. Agrikult.-Chem. 32, 507; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 1157.

reichlich Stickstoff vorhanden, so werden die Pflanzen dadurch so gekräftigt, daß sie auch viel mehr Phosphorsäure und Kali aufnehmen können.

Paul Wagner hat die Ergebnisse seiner Düngungsversuche in vielen sehr hübschen photographischen Abbildungen dargestellt. Er ging immer von gleichen Zuständen aus und variierte die Ergebnisse nur durch die Düngung. Er benutzte Volldüngung (aus Stickstoff, Phosphorsäure und Kali), und ließ in anderen Versuchskästen immer einen der Bestandteile fort, so daß die Düngung nur durch die beiden anderen erfolgte.

Abbildung 20 zeigt Hafer auf Lehmboden von Wickstadt, und zwar das Ergebnis bei Volldüngung und die Ergebnisse bei Düngung mit ebenso großen Mengen von je zweien der Düngmittel. Man sieht: der

Fig. 20.

Hafer auf Lehmboden von Wickstadt.

	Volldüngung	ohne Phosphorsäure	ohne Kali	ohne Stickstoff
Ertrag:	99 g	83 g	81 g	11 g Körner.

Stickstoffmangel wird von der Pflanze in jeder Beziehung am schwersten empfunden. Ohne Stickstoff betrug der Körnerertrag nur $^1/_9$ des Ertrages bei Volldüngung.

Weitere Abbildungen, die im Original nachgesehen werden mögen,

eigen, daß von den drei Düngstoffen das Kali am ehesten entbehrlich t, obgleich bei Kalihunger der Ertrag geringer ist, als bei Volldüngung.

Abbildung 21 zeigt, wie zwei gleich große Myrtenstecklinge vom rühjahr 1904 sich bei verschiedener Düngung bis zum Herbst 1905 ntwickelt haben. Pflanze 1 erhielt nur Phosphorsäure und Kali, aber

Fig. 21.

Versuche mit Myrten.

gung: Phosphorsäure und Kali ohne Stickstoff. Phosphorsäure und Kali mit 4,2 g Stickstoff = 27 g Chilisalpeter.

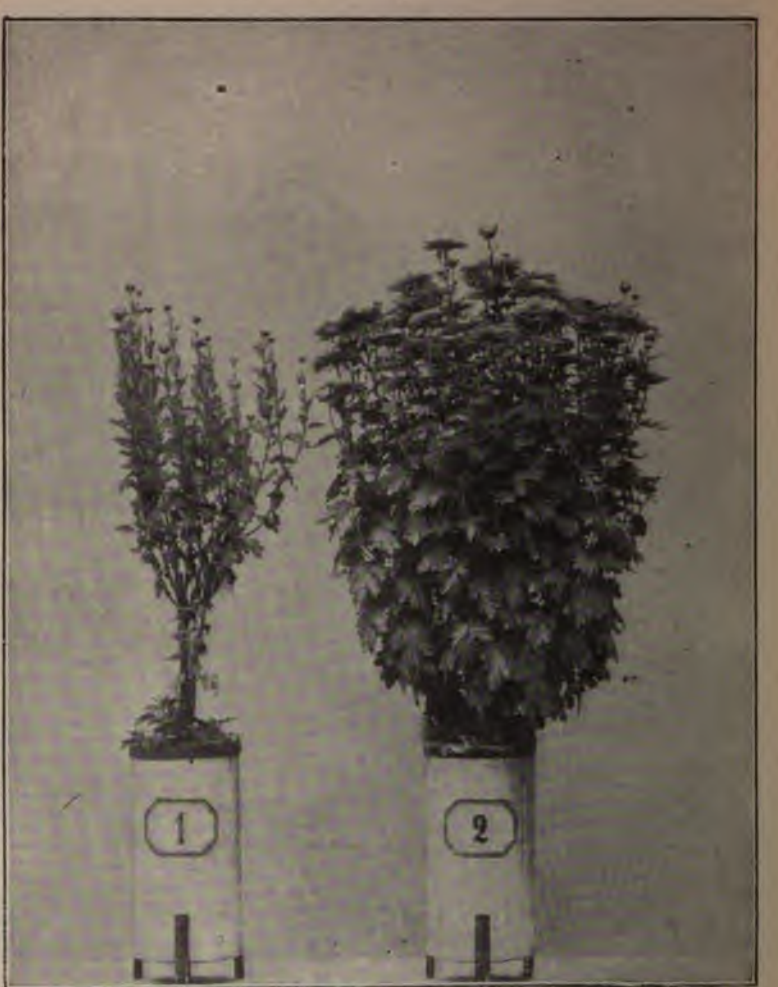
nen Salpeter. Für Pflanze 2 wurde eine Nährsalzmischung benutzt, lche 14 Proz. Salpeterstickstoff, 6 Proz. Phosphorsäure und 8 Proz. Kali thielt. Diese Düngung wurde in Form einer Lösung in Wasser verabcht, welche auf 1 Liter 3 g Nährsalzmischung enthielt. Auf diese Weise

bekam Pflanze 2 im Sommer 1904: 20 g, im Sommer 1905: 30 g Näh
salzmischung. Hiervon kann aber bloß die letzte Düngung gerechn
werden, weil die Pflanze 2 im Frühjahr 1905 stark zurückgeschnitte
wurde, ihr Aussehen also nur durch die letzte Düngung erhielt.

Abbildung 22. Von zwei gleichgroßen Stecklingen einer Chrysanthen

Fig. 22.

Versuche mit Chrysanthemum.

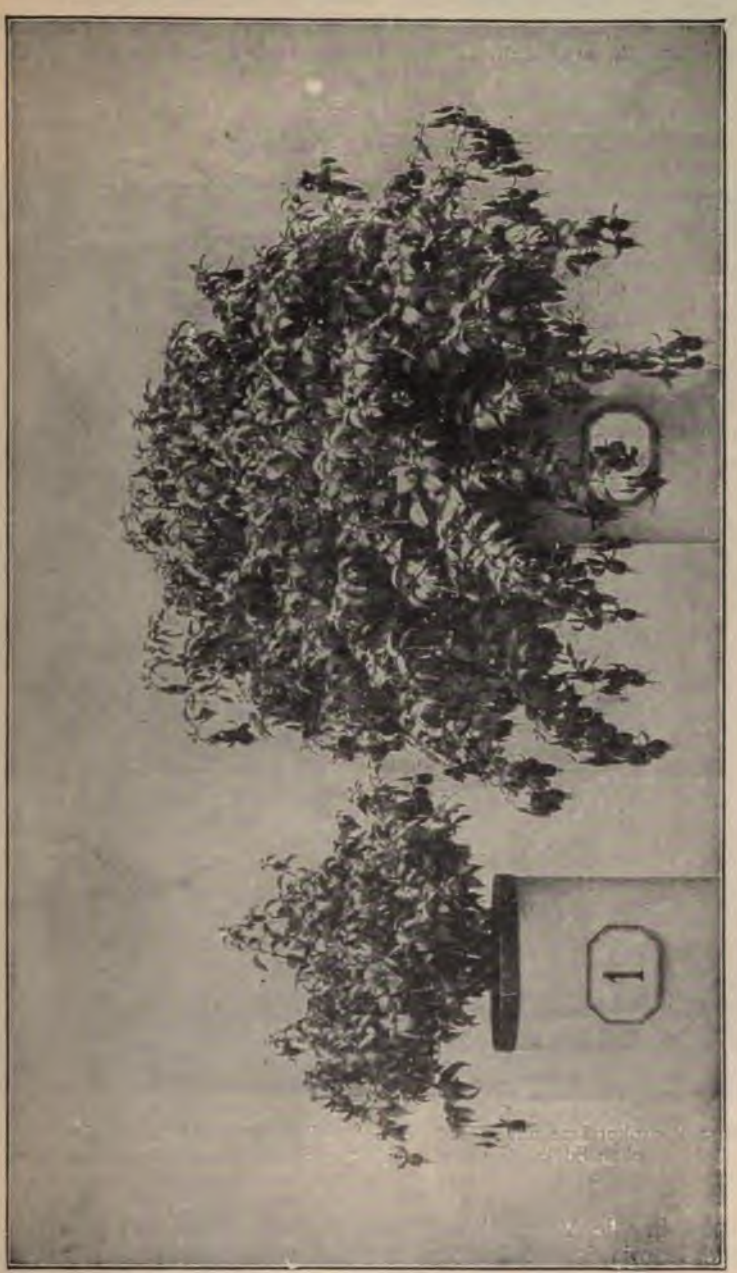


Düngung: Phosphorsäure und Kali ohne Stickstoff. Phosphorsäure und Kali mit 5 g Stickstoff = 32 g Chilisalpeter.

erhielten beide gleich viel Phosphorsäure und Kali, dagegen Pflanze Nr.
keinen Stickstoff; Pflanze Nr. 2 außerdem noch Stickstoff. Letzter
geschah durch 35 g einer Düngermischung, welche 2,5 g Phosphorsäu
3,0 g Kali und 5,0 g Stickstoff (= 32 g Chilesalpeter) enthielt, in 3pr

iger Auflösung. Der Stickstoffhunger der Pflanze Nr. 1 ist sehr
nfällig.

Abbildung 23 zeigt Versuche mit Fuchsien, die im Februar 1904 aus



Versuche mit Fuchsien.
Düngung: Phosphorsäure und Kali ohne Stickstoff. Phosphorsäure und Kali mit 10 g Stickstoff = 65 g Chilisalpeter.

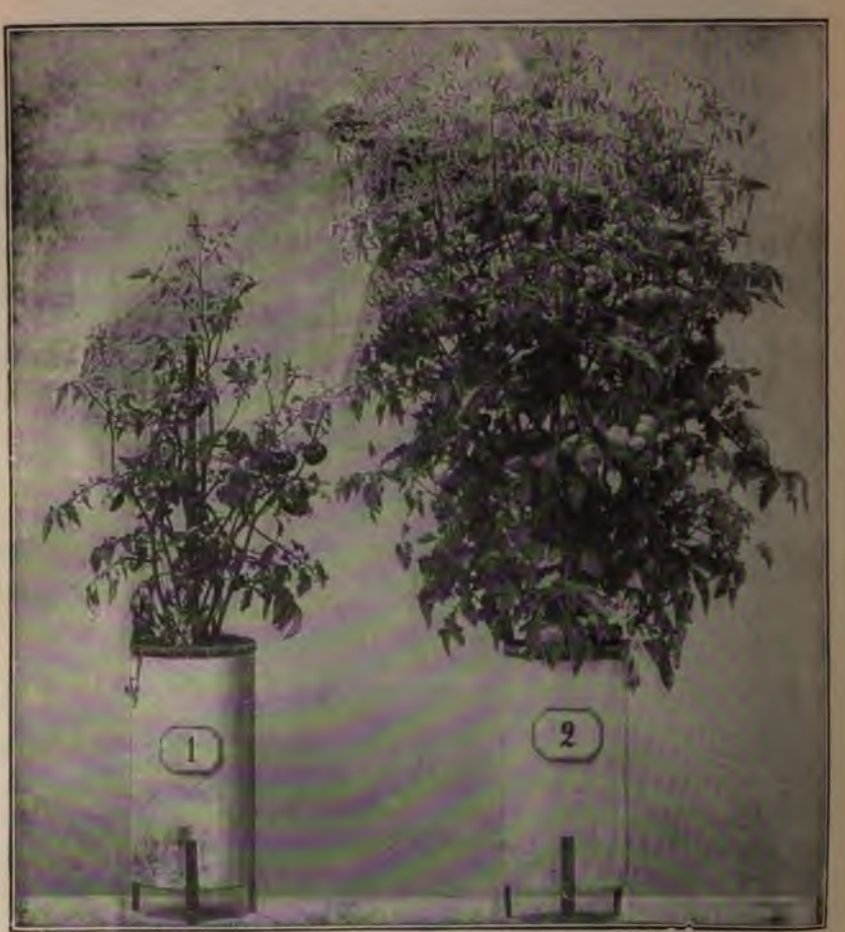
cklingen gezogen und im Herbst 1905 photographiert wurden. Im
en Jahre erhielt jede Pflanze 3,5 g Phosphorsäure und 4 g Kali; die

Pflanze Nr. 2 außerdem noch 8 g Stickstoff. Im zweiten Jahre erhielt jede Pflanze 4,5 g Phosphorsäure und 6 g Kali; die Pflanze 2 außerdem noch 10 g Stickstoff. Die Düngung erfolgte in Form einer dreiprozentigen Auflösung des Nährsalzgemisches während Mai bis August.

Abbildung 24 zeigt das Verhalten der in bezug auf Ernährung sehr anspruchsvollen Tomaten. Beide Pflanzen sind aus Samen gezogen und

Fig. 24.

Versuche mit Tomaten.



Düngung:	Phosphorsäure und Kali ohne Stickstoff.	Phosphorsäure und Kali mit 17 g Stickstoff = 110 g Chilisalpeter.
Ertrag:	1,4 kg	7,3 kg Tomaten.

Mai 1905 in die Vegetationsgefäße gesetzt. Jedes der letzteren enthielt Gartenerde mit 60 g Stickstoff in Form von Humus und Stallmistresten. Pflanze 2 erhielt während der Zeit vom 1. Juni bis 15. August im ganzen 120 g Nährsalz mit 7 g Phosphorsäure, 9,5 g Kali und 17 g Stickstoff (= 110 g Chilesalpeter) in Form von 4prozentiger Auflösung des Ge-

isches. Pflanze 1 erhielt während derselben Zeit gleiche Mengen osphorsäure und Kali, aber keinen Stickstoff.

Das Ergebnis im Herbst 1905 war folgendes:

Die kümmerlich ernährte Pflanze 1 lieferte nur 1,4 kg Tomaten, und tte aus dem Boden im ganzen aufgenommen:

1,9 g Phosphorsäure
4,1 „ Kali
2,0 „ Stickstoff.

Aus den 60 g im Boden vorhandenen Stickstoffs waren nur 2 g in e Pflanze übergegangen, also 58 g in unbrauchbarer Form vorhanden.

Die reichlich ernährte Pflanze 2 dagegen lieferte 7,5 kg Tomaten d hatte aus dem Boden im ganzen aufgenommen:

9,2 g Phosphorsäure
13,3 „ Kali
14,1 „ Stickstoff.

Man sieht, daß die 17 g in Form von Salpeter zugefügten Stickstoffs mlich vollständig zur Ernährung der Pflanze nutzbar gemacht worden d. Die Pflanze wurde dadurch befähigt, auch über die als Düngung gefügten Mengen noch Phosphorsäure und Kali aus dem Boden aufnehmen.

Nachdem durch diese und viele andere Versuche und Erfahrungen r große Wert der Stickstoffdüngung festgestellt war, handelte es sich rum, die zweckmäßigste Menge, Anwendungsweise und Form der ickstoffdüngung zu ermitteln.

Menge. Die Versuche über die zweckmäßigste Menge der Stickffdüngung sind noch nicht abgeschlossen. Es liegen jedoch schon ele Beobachtungen der Mehrerträge durch vermehrte Düngung vor. aul Wagner hat solche Versuche mit Möhren und Zuckerrüben anstellt.

Abbildung 25 zeigt vier Vegetationsgefäße mit anfänglich gleich vielen d gleich großen Mohrrübenstauden, die mit gleich viel Phosphorsäure d Kali gedüngt waren. Das erste Gefäß erhielt außerdem keinen Stickoff, die drei anderen der Reihe nach 1, 2 und 4 g Salpeterstickstoff. ie Ergebnisse sind in folgender Tafel zusammengestellt:

Bei Düngung mit alpeterstickstoff	Ertrag an Möhren	Ertrag an Möhrenkraut	Auf je 100 g Möhren wurde Möhrenkraut erzeugt
g	g	g	g
0	49	15	31
1	162	48	30
2	200	70	35
4	286	112	39

Das günstigste Verhältnis zwischen Möhren und Rübenkraut lag i Düngung mit 1 g Salpeterstickstoff. Bei stärkerer Düngung bleiben

die Möhren infolge der starken Beschattung etwas hinter der Krautentwicklung zurück.

Fig. 25.

Versuche mit Möhren.

Düngung:	Phosphorsäure und Kali mit				
	0 g	1 g	2 g	4 g	Salpeterstickstoff
Ertrag:	49 g	162 g	200 g	286 g	Möhren.

Abbildung 26 zeigt drei ebenso behandelte Zuckerrübenpflanzen. Die Ergebnisse waren folgende:

Bei Düngung mit Salpeterstickstoff g	Ertrag an Zuckerrübensubstanz g	Ertrag an Rübenkraut g	Auf je 100 g Rübenkraut wurde Zuckerrübensubstanz geerntet g
0	40	13	308
1	98	28	350
4	247	62	400

Man hatte hier Sorge getragen, die Wirkung des Lichts nicht auszuschließen, daher stieg hier das Verhältnis zwischen Rübenertrag und Krautbildung mit der Düngung.

Über die Maximalmenge Stickstoffdünger, die eine Pflanze noch mit Nutzen verbrauchen kann, fehlen leider noch Angaben.[1]) Aber daß übermäßige Salpeterdüngung auch schädlich wirken kann, haben die Versuche von Müller-Thurgau gelehrt, Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 818.

Fig. 26.

Versuche mit Zuckerrüben.

Düngung:		Phosphorsäure und Kali mit		
	0 g	1 g	4 g	Salpeterstickstoff
Ertrag:	40 g	98 g	247 g	Zuckerrüben.

Über das lohnendste Maß der Stickstoffdüngung berichtet M. Fischer, Biedermann's Zentralbl. Agrik. Chem. **31**, 4; Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 816.

Tacke schildert die Ergebnisse mehrjähriger Düngungsversuche im Felde auf verschiedenen Bodenarten. Centralbl. Agrikult. Chem. 1906, **35**, 100; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 967.

Anwendungsweise. Die Landwirte suchen die künstliche Düngung so billig wie möglich einzurichten. Aber die Arbeiter, welche

[1]) Vgl. P. Wagner, Biedermanns Zentralbl. Agrik.-Chem. **31**, 87; Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 816.

den Stallmist auf den Feldern ausbreiten, gewöhnlich vor dem Umpflügen, dürfen den zur Düngung bestimmten Salpeter noch nicht ausstreuen. Das wäre zu früh. Dem Stallmist kann Regen wenig schaden, aber der Salpeter würde fortgewaschen sein, ehe die Feldfrüchte so weit wären, daß sie Salpeter brauchten. Häufig wird die erste Hälfte des zur Düngung bestimmten Salpeters schon bei der Aussaat auf das Feld gestreut. Aber auch dieser Termin erscheint mir noch als zu früh. Was man hierbei an Arbeitslohn spart, indem der Sämann, der ja doch das ganze Feld begehen muß, für jede Handvoll Saatkorn auch eine Prise Salpeter — etwa soviel, wie er zwischen drei Fingern fassen kann — auf das Feld streut, kann man durch Regen vielfach an Salpeter verlieren, ehe dieser zur Wirkung kommen könnte. Denn das frisch gesäte Korn braucht noch keinen Salpeter; die Keimlinge auch noch nicht, weil sie sich von den im Fruchtkern aufgespeicherten Stoffen nähren. Erst die mit ausgebildeten Wurzeln versehene Pflanze bedarf der Stickstoffdüngung, und zwar namentlich zur Zeit vor dem Fruchtansatz.

Paul Wagner[1]) hat durch zahlreiche Versuchsreihen die Mehrerträge an Feldfrüchten festgestellt, welche durch Aufwand von 1 Doppelzentner (= 100 kg) Chilesalpeter gewonnen werden. 18 Versuchsreihen mit Gerste ergaben einen Mehrertrag von 436 kg; 36 Versuchsreihen mit Winterroggen einen solchen von 373 kg. Weitere 26 Versuchsreihen mit Gerste, Hafer, Weizen und Roggen ergaben im Durchschnitt 397 kg Mehrertrag an Getreidekörnern.

Auf einem Gute in Oberhessen lieferte ein bestimmtes Feld mit gewöhnlicher Stallmistdüngung ohne Salpeter durchschnittlich 28 Doppelzentner Körner vom Hektar. Man wünschte, diesen Ertrag auf 40 Doppelzentner zu erhöhen, also um 12 Doppelzentner Körner. Da 1 kg Chilesalpeter rund 4 kg Körner einbringt, so waren zur Erlangung des Mehrertrages von 12 Doppelzentnern Körner 3 Doppelzentner Chilesalpeter erforderlich. Davon wurden 1 ½ Doppelzentner bei der Einsaat, und 1 ½ Doppelzentner 4 Wochen später auf das Feld gestreut.

Das Ergebnis war folgendes: Von 1 Hektar Feld wurden geerntet:

ohne Salpeterdüngung 27 Doppelzentner Körner
mit Salpeterdüngung 38 „ „

Durch Aufwand von 3 Doppelzentnern Salpeter hatte man einen Mehrertrag von 11 Doppelzentnern Körner erzielt. Dabei ist zu beachten, daß ein Teil des schon während der Einsaat zugegebenen Salpeters durch Regen fortgewaschen sein kann, ehe er zur Wirkung kommen konnte.

Viele andere Beispiele führt Paul Wagner an.

Form der Stickstoffdüngung. Aus früheren Angaben und manchen der angeführten Beispiele ist erkennbar, daß das bloße Vorhandensein von Stickstoff für die Ernährung der Pflanze nicht genügt, sondern der Stickstoff muß in aufnahmefähiger Form (als Ammoniaksalz, Nitrit oder Nitrat) vorhanden sein. Nur dann kann er zur Ernährung der Pflanze dienen. Einige augenfällige Beobachtungen darüber hat Paul Wagner angestellt. Er pflanzte im Februar 1902 Stecklinge von Trollinger Reben mit je einem Auge (Knospe) in guten Boden und verpflanzte sie im Mai in Vegetationsgefäße, um an ihnen verschiedene Formen der Stickstoffdüngung zu prüfen. Im dritten Sommer, also im Sommer 1904 setzten alle Versuchspflanzen Trauben an. Die Ergebnisse waren folgende:

[1]) P. Wagner, Düngungsfragen. Heft 6. Stickstoffdüngung und Reingewinn. Berlin 1906, S. 21.

Düngungsart	Ertrag an Weintrauben kg
: Phosphorsäure und Kali ohne Stickstoff	0,7
Ber Phosphorsäure und Kali in jedem Jahre 40 g Chilesalpeter (= 6 g Stickstoff)	3,5
r im Frühjahr 1902 Stallmist 7 kg (= 35—40 g Stickstoff)	2,9
Ber 7 kg Stallmist im Frühjahr 1902 noch jährlich 0 g Chilesalpeter (= 6 g Stickstoff)	6,3

Wir fügen die Abbildungen (27 und 28) der ersten und der letzten rsuchspflanzen bei, die das Ergebnis noch viel augenfälliger machen, die Zahlen. Man sieht, daß 40 g Stickstoff in Form von Stallmist bei item nicht so wirksam sind, wie 6 g Stickstoff in Form von Salpeter.

Wegen weiterer Versuche dieser Art muß auf die vielen Schriften 1 Paul Wagner und Max Weitz verwiesen werden, die bei il Parey in Berlin erschienen sind.

Die Formen, in welchen Stickstoff zu Düngzwecken im Handel an-oten wird, sind hauptsächlich Ammoniumsulfat und Chile-lpeter. Erst seit kurzem ist noch der Kalkstickstoff dazu-kommen.

Bald nachdem Justus v. Liebig die Wege zur intensiven Land-rtschaft gewiesen hatte, glaubte man, die Kulturpflanzen in Gruppen iteilen zu können, je nachdem sie die Stickstoffnahrung in Form von mmoniaksalzen, oder in Form von Nitraten vorzögen. Sehr ausführlich t Bunte diese Frage besprochen im Journ. f. Gasbel. usw. 1885. O. Harz beobachtete, daß der Düngwert des Stickstoffs in Form von mmoniaksalzen dem Düngwert des Salpeterstickstoffs sehr nahe kommt. e meisten Pflanzen: Hirse, Gerste, Reis, Buchweizen, Inkarnatklee, bsen usw. gediehen entschieden besser bei der Ammoniakdüngung, als i der mit Salpeter. Mais und Hafer verhielten sich umgekehrt. Die enze zwischen beiden Gruppen war aber nicht scharf zu ziehen. Weizen ien mehr zur Ammoniaknahrung, Gerste mitunter mehr zur Salpeter-hrung hinzuneigen.[1])

Paul Wagner[2]) hat in großen Feldversuchen teils übereinstimmende, ls abweichende Ergebnisse beobachtet.

Auf je 100 kg Stroh wurden geerntet:

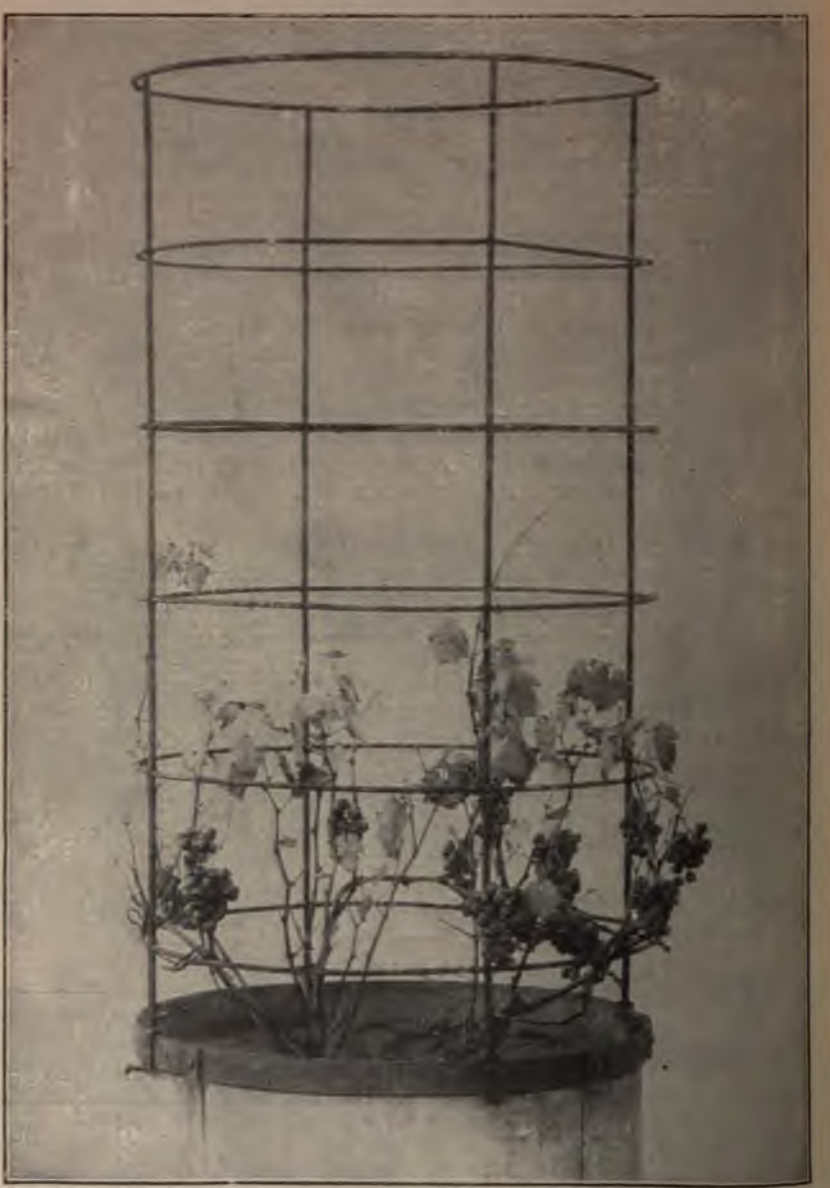
Beschreibung der Düngungsart	Kilogramm Körner			
	Gerste	Hafer	Weizen	Roggen
i stickstofffreier Düngung . . .	76	57	62	46
i Ammoniaksalzdüngung	78	62	58	50
i Salpeterdüngung	77	62	57	52

[1]) F. Fischer, Handbuch der chem. Techn. Leipzig 1889, S. 506. Wagners Jahres-icht 1887, 513.

[2]) P. Wagner, Die Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak im Vergleich zum Chile-peter (Heft 80 der Arbeiten der D. L.-G.), l. c. S. 29.

Fig. 27.

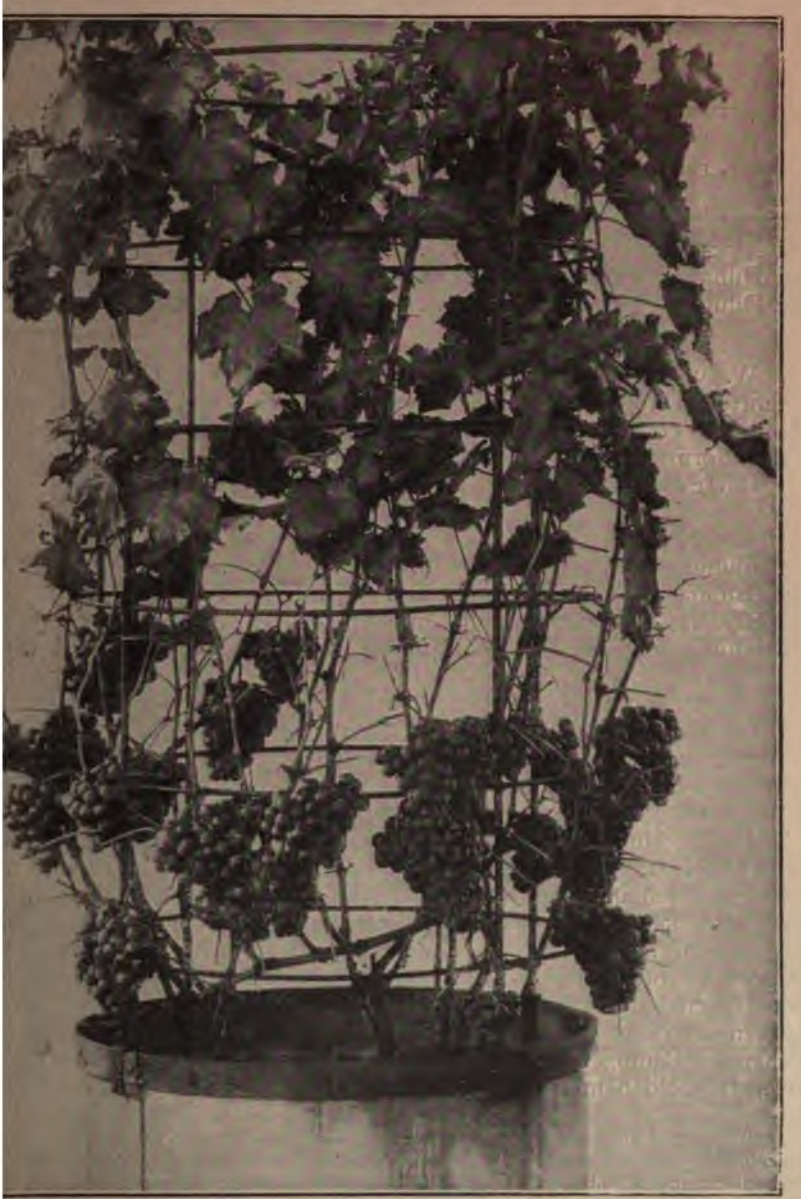
Versuche mit Trollingerreben.



Düngung: Phosphorsäure und Kali ohne Stickstoff.
Ertrag: 0,7 kg Trauben.

Fig. 28.

Versuche mit Trollingerreben.



ung: 7 kg Stallmist und 40 g Chilisalpeter = 6 g Stickstoff.
g: 6,3 kg Trauben.

W YORK
LIBRARY

ENOX AND

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

Man ist daher übereingekommen, den Düngwert des noniakstickstoffs zu 90 Proz. des Düngwertes des Sal-:rstickstoffs anzusetzen.[1])

Bei dieser Sachlage ist es für den Landwirt wichtig, die Preise des stoffs in beiden Formen miteinander zu vergleichen, um dasjenige ;mittel zu kaufen, in welchem sich ihm die erstrebte Ernte am sten stellt.

Eine vergleichende Zusammenstellung der erzeugten Mengen und der hschnittspreise von Ammoniumsulfat und Natriumnitrat während der 1879—1888 findet sich im Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, S. 66. .us mag sich jeder, der sich dafür interessiert, die Preise des Stick- in den beiden Formen berechnen.

G. Lunge, Steinkohlenteer, 1888, S. 471 hat die Werte von 100 kg stoff in beiden Formen für Liverpool 1874—1884 tabellarisch mit-t (in Mark ausgedrückt). Auch in der 4. Auflage (von Köhler) II S. 48 und 49 finden sich einige Bemerkungen darüber.

Max Weitz hat die Bewegung der Preise während des Jahres 1898 r Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 110 mitgeteilt.

Herr Dr. Max Weitz, der im Chilenischen Konsulat zu Berlin die :ssen der Vereinigten Salpeterproduzenten Chiles vertritt, hat die e des Stickstoffs in beiden Formen seit Jahren verfolgt und graphisch :stellt. Er nimmt den Stickstoffgehalt im Chilesalpeter zu 15,5 Proz., mmoniumsulfat zu 20 Proz. an. Die Preise des Stickstoffs in diesen n Formen drückt Weitz aus in Pfennigen für 0,5 kg Stickstoff franko Hamburg gegen Kasse. Auf der beigefügten Tafel Fig. 29 sind diese e während der letzten fünf Jahre (1902—1906) eingetragen, und zwar 'reise in Form von Salpeter ausgezogen, in Form von schwefelsaurem ioniak punktiert.

Die auffallende Erscheinung, daß der Ammoniakstickstoff in den n 1902 und 1903 beträchtlich teurer war, als der Salpeterstickstoff, ohl auf Überproduktion von Salpeter und Chile und auf mißglückte ulation zurückzuführen. Der Ammoniakstickstoff sollte unter sonst ialen Verhältnissen seinem niederen Düngwert entsprechend billiger als Salpeterstickstoff. Im Jahre 1906 kostete durchschnittlich 0,5 kg stoff in Form von Ammoniumsulfat 62,2 Pfennige, in Form von salpeter 68,7 Pfennig. Der Preisunterschied von 6,5 Pfennig oder 10 Proz. entspricht ungefähr dem niederen Düngwert des Ammoniak-stoffs. Daher war mit den angeführten Preisen im Jahre 1906 der -Stand zwischen schwefelsaurem Ammoniak und Chilesalpeter :ht — soweit der Düngwert in Betracht kommt.[2])

Auf dem Hamburger Düngermarkt wird seit einigen Jahren[3]) das efelsaure Ammoniak nicht nach seinem Stickstoffgehalt, sondern nach m Gehalt an Ammoniak angeboten. Da 14 kg Stickstoff 17 kg noniak entsprechen, so entsprechen 20 Proz. Stickstoff 24,29 Proz. noniak; und 21 Proz. Stickstoff 25,40 Proz. Ammoniak. Die da-:hen liegende Handelsware mit 25 Proz. Ammoniak enthält demnach 9 Proz. Stickstoff.

Da diese Umrechnung aber für den Landwirt unbequem ist, und er

[1]) Nach P. Wagner, J. Gasbel. **1892**, 601; Chem.-Ztg. **1892**, Rep. 338; Chem. Ind. 338.

[2]) Max Weitz, Der Chilesalpeter als Düngmittel. Berlin, 1905. Paul Parey. Auch hr. angew. Chem. **1905**, 1244.

[3]) Nach den Berichten von Bd. Blumenfeld in Hamburg.

den erklärlichen Wunsch hat, den Preis für schwefelsaures Ammoniak rasch mit dem Preise für Chilesalpeter zu vergleichen, um sich ein Urteil zu bilden, in welcher Form er den Stickstoff billiger kauft, so sollte jeder Landwirt darauf bestehen, daß ihm diese Düngmittel nach ihrem Stickstoffgehalten zum Kauf angeboten werden.

Außer den angeführten wichtigsten stickstoffhaltigen Düngmitteln: dem Chilesalpeter mit 15,5 Proz. Stickstoff, und dem Ammoniumsulfat mit 20 Proz. Stickstoff sind noch einige andere zu erwähnen. Der Salmiak (Chlorammonium) mit 25 Proz. Stickstoff ist für Düngzwecke meistens zu teuer. Dagegen hat Hermann Mehner, DRP. 87 498 vom 15. Juni 1895 (16), die Anwendung des Stickstoffsiliziums mit 40 bis 41 Proz. Stickstoff zu Düngzwecken empfohlen, weil dadurch etwa die Hälfte der Fracht erspart wird. Die Literatur über stickstoffhaltige Düngmittel aus tierischen Substanzen und Abfällen ist so reich, daß wir hier nicht darauf eingehen können. Auf den in jüngster Zeit vorgeschlagenen und auch eingeführten Kalkstickstoff werden wir ausführlich zurückkommen.

Literatur. Nur aus der neuesten, vom Kaiserlichen Patentamt herausgegebenen Technischen Journal-Literatur mögen hier noch einige Angaben folgen:

Stutzer, Behandlung des Stallmistes auf dem Hofe. Fühlings Z. 1906, 55, 436.

van der Zande, Die natürlichen Veränderungen des Stallmistes. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1906, 35, 721.

Immendorf, Stallmistkonservierung und zweckmäßige Verwendung. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1906, 35, 233, 725.

Das elektrochemische Verfahren zur Fabrikation künstlicher Düngemittel. Elekt. Anz. 1906, 23, 1183.

Straka, Anwendung und Wirkung der Düngemittel. Landw. Wochenschr. 1906, 32, 84.

Berichte über die Einflüsse der Stickstoffdüngung auf Feldfrüchte. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 146.

Kavečka, Der Salpeter in der Düngerwirtschaft. Landw. Wochenschr. 1906, 32, 66.

v. Seelhorst, Die Ausnützung der Düngemittel unter verschiedenen Regenmengen. Jahrb. Landw. Ges. 1906, 21, 61.

Wein, Erfolge der künstlichen Stickstoffdüngung bei Obstbäumen und Gemüsen. Z. Forst. 1906, 38, 347; Zentralbl. Agrik.-Chem. 1906, 35, 658.

Bachmann, Verwendung von Kunstdüngerstickstoff neben Stalldünger. Fühlings Z. 1906, 55, 180.

Bachmann, Schwefelsaures Ammoniak als Wiesendünger. Landw. Presse 1906, 33, 59; Fühlings Ztg. 1906, 55, 451.

Briem, Schwefelsaures Ammoniak als Dünger für Zuckerrüben. Landw. Wochenschr. 1906, 32, 202.

Rippert, Düngung von Wiesen mit schwefelsaurem Ammoniak. Landw. Presse 1906, 33, 198.

Pfeiffer, Wirkung des Ammoniakstickstoffs als Düngemittel. Fühlings Ztg. 1906, 55, 153.

Luedecke, Stickstoffdüngung der Wiesen mit schwefelsaurem Ammoniak. Landw. Presse 1906, 33, 135.

Ostermayer, Stickstoffdüngung auf Wiesen. Landw. Wochenschr. 1906, 32, 398.

H. Kaserer, Über Oxydation des Ammoniaks durch Stickstoffbakterien. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1681.

J. Hundhausen, Luftdünger (Assimilierung des atmosphärischen Stickstoffs und Salpeterbildung). Umschau 1908, 26 und 100.

Gerlach, Düngungs- und Anbauversuche auf dem Versuchsgut Pentkowo. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1907, 36, 80; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 155.

Kretschmer und Andere: Felddüngungsversuche über die Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks gegenüber dem Chilesalpeter. Landw. Ges. 1906, im Heft 121 v. 1907; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 157.

A. Müntz und P. Nottin, Über den Wert des Calciumcyanamids (Stickstoffkalks) als Stickstoffdünger. Monit. scient. 1907, 21, 541; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 157.

Ammoniak.

Bei der Frage nach dem Ersatz des natürlichen Salpeters steht das Ammoniak an erster Stelle. Für Düngzwecke, die ja ungefähr $^4/_5$ des den Markt kommenden Salpeters beanspruchen, kann man Ammoniaksalze mit einem Wirkungsgrade von 90—100 Proz. des Salpeterstickstoffs direkt verwenden. Für andere Zwecke, in welchen es auf die Salpetersäure ankommt, könnte man das Ammoniak in Salpetersäure überführen.

Der Leser wird nicht erwarten, in diesem Buche eine ausführliche Darstellung der Chemie und der chemischen Technologie des Ammoniaks zu finden. Jedes Handbuch der anorganischen Chemie und jedes Handbuch der chemischen Technologie — z. B. die Handbücher von Otto Dammer — geben darüber Aufschluß.

Verfasser will daher an dieser Stelle nur die Literaturnachweise in ungefähr chronologischer Reihenfolge anführen und dann auf die Fabrikation der neuesten Ersatzmittel für Chilesalpeter und schwefelsaures Ammoniak eingehen.

Literatur über Ammoniak.[1]) Die älteste Literatur findet sich an den Stellen, die schon in der geschichtlichen Einleitung erwähnt worden sind, in den großen Encyklopädien der chemischen Technologien.

Aeneas Coffey, Engl. Pat. 5974 v. 5. Aug. 1830, erteilt am 5. Febr. 1831, veröffentlicht 1857, beschrieb seinen Destillationsapparat für Ammoniaklösungen. (In Lunge, Steinkohlenteer, 1888, S. 546—549 abgebildet.)

Berzelius beobachtete die Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd oder Untersalpetersäure mit Wasserstoffgas bei Gegenwart von Platinschwamm. Poggend. Ann. 1830, **20**, 223; Liebigs Ann. 1847, **64**, 233.

Kuhlmann, Synthese von Ammoniak. Compt. rend. **1838**, 1107.

Hare, Synthese von Ammoniak. Journ. de Pharm. 1839 (III), **24**, 146.

R. Bunsen, Dampfspannung des flüssigen Ammoniaks. Pogg. Ann. 1839, **46**, 95.

Newton richtete 1841 unter Benutzung der „Coffey-Still" die kontinuierliche Destillation von Gaswasser ohne Kalkzusatz ein.

Der Apparat von Mallet zur Destillation von Ammoniakwässern ist schon 1841 ähnlich dem Apparat von Figuera konstruiert worden. Beschreibungen und Abbildungen finden sich in W. J. 1861, S. 201—205; Dammers Handb. der chem. Technologie 1895, I, S. 494—496. Dieser Apparat ist aber durch zahlreiche Patente von 1867—1876 verbessert worden. Siehe weiter unten!

Joung, Engl. Pat. v. 1841, wollte Ammoniak aus Guano durch Erhitzen mit Kalk gewinnen.

Varrentrapp und Will, fanden, daß bei Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff über glühenden Natronkalk kein Ammoniak gebildet wird. Ann. Chem. Pharm. 1841, **39**, 266.

Reiset, Bildung von Ammoniak. Compt. rend. 1842, **15**, 134, 162.

[1]) Um Raum zu sparen, wird in diesem Verzeichnis Wagners Jahresbericht, der später auch F. Fischer fortgesetzt wurde, mit W. J. oder F. J. bezeichnet werden.

Fownes und Young prüften die Entdeckung von Thomson von 1839. J. prakt. Chem. 1842, 26, 407.

Will konnte keine Synthese des Ammoniaks aus den Elementen erhalten. Ann. Chem. Pharm. 1843, 45, 95.

Thomas Bramwell, Eng. Pat. 9985 v. 13. Dez. 1843 (für A. V. Newton) 1 sh 4 d. Benutzung des Stickstoffs der Luft oder der Endgase der Schwefelsäurefabriken zur Herstellung von Cyanverbindungen. Holzkohle wird mit konzentrierter Sodalösung getränkt, getrocknet, und in einer Tonretorte auf Weißglut erhitzt. Die Retorte von ovalem Querschnitt steht senkrecht im Ofen und ruht auf einer gußeisernen, ebenfalls senkrechten Retorte, die zum Abkühlen dient. Letztere steht in einem Becken zum Ablöschen auf. Die Luft wird durch eine Schicht glühenden Koks oder Kohlen getrieben, um allen Sauerstoff zu binden, ehe sie in die Retorte eintritt. Die Abgase werden durch eine Lösung von Eisenoxydulsalz gezogen. Dinglers J. 1845, 95, 293.

Possoz und Boissière, Franz. Pat. v. 24. Dez. 1843 auf Fabrikation von Cyanüren unter Anwendung von Kohle und Baryt. (Journal of Arts 1845, 380; Hofmanns Bericht 1875, S. 281.)

W. G. Turner, Engl. Pat. 10097 v. 11. März 1844, benutzte zum ersten Male Guano zur Fabrikation von Ammoniak und Cyansalzen.

Langlois erhielt Cyankalium aus Kaliumcarbonat und Kohle sowohl mit trockener, als auch mit feuchter Luft. Ann. chim. et phys. 1844 [3], 10, 117.

Swindell, Engl. Pat. v. 12. Juni 1844, benutzte das Verfahren von Newton zur Darstellung von Ammoniak.

Bergeron und Couput, Franz. Pat. v. 29. Okt. 1844 auf Darstellung von Cyankalium und Cyannatrium.

Allhusen, Franz. Pat. v. 31. Okt. 1844 auf Darstellung von Ammoniaksalzen und Cyanverbindungen.

Bunsen und Playfair wiesen von der British Association 1845 nach, daß in Hochöfen beträchtliche Mengen Cyanüre gebildet werden. Journ. prakt. Chemie 1847, 42, 386 und 397.

Azcarate und Larocque, Franz. Pat. v. 13. Okt. 1845 auf Darstellung von Ammoniak und Ammoniaksalzen nach einem neuen Verfahren.

Regnault, Traité de chimie 1846, fand, daß Stickstoff und Wasserstoff durch den Induktionsfunken zu Ammoniak vereinigt werden.

F. C. Hills, Franz. Pat. 5358 v. 3. April 1847 auf Darstellung von Ammoniak und Ammoniaksalzen. Engl. Pat. 12290 v. 19. Okt. 1848, abgelaufen am 11. Aug. 1860. Er will konzentrierte Ammoniaklösung herstellen, indem er schwache Ammoniaklösungen durch einen mit Koks, Ziegeln oder Tonscherben gefüllten Turm herabrieseln läßt, während Dampf oder heiße Luft darin aufsteigen.

Thomas Bramwell, Engl. Pat. 11553 v. 6. April 1847 mit 2 großen Tafeln, Zusatz zum Engl. Pat. 9985 v. 1843. Apparat zur Erzeugung von Cyanüren. Holzkohle, die mit Pottaschlauge getränkt ist, wird in einem turmartigen Schachtofen mit Düsen in der Mitte möglichst stark erhitzt. Der Turmschacht ist mit einem Erhitzungsofen versehen, so daß vollständige Verbrennung zu Kohlensäure stattfindet. Die Düsen sind in der Mitte rings um den Ofen angebracht. Der Luftstrom steigt aufwärts, so daß oben nasses Material beschikt werden kann. Das Verfahren wurde später von Binks 1857 und von Solvay 1888 erneuert.

Crane und Jullion, Engl. Pat. 12028 v. 18. Januar 1848. Leiten Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs (N_2O_2 oder N_2O_3) mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff gemischt über katalytische Substanz (Platin oder Platinschwamm oder platinierten Asbest) in auf 600° Fahr. (= 315° C) erhitzten Röhren, um Ammoniak oder Cyanverbindungen darzustellen.

Desfosses hat gefunden, daß in hoher Temperatur fixes Alkali bei Gegenwart von Kohle Stickstoff aufnimmt und Cyanür bildet. Journ. de Pharm. 14, 280; das kann sein III Ser. 1848 oder IV., 1871, oder V., 1886. (Aus Donath und Frenzel, 1907, 207 entnommen.

Fleitmann, Über Mulders angebliche Synthese von Ammoniak. Ann. Chem. 1850, 76, 127.

Binks, Armengaud und Ertel nahmen Patente auf Gewinnung von Ammoniak. Dinglers J. 1851, 120, 77 und 111; Zeitschr. angnw. Chem. 1890, 117.

Edwin Pettitt, Engl. Pat. 84 v. 1. Okt. 1852. Will Fische, Fleisch, Abfälle usw. mit Schwefelsäure erwärmen, dekantieren und Ammoniumsulfat auskristallisieren lassen. Der Rückstand soll zu Dünger verarbeitet werden.

Peter Ward, Engl. Pat. 295 v. 7. Okt. 1852. Will poröse Körper mit Salzsäure oder Schwefelsäure tränken und Kohlengas darüber leiten, um das Ammoniak zu binden.

D. C. Knab, Engl. Pat. 174 v. 24. Januar 1853. Will tierische Substanzen in einem Metallbade destillieren, welches aus 10 Teilen Blei und 4 Teilen Zinn besteht und eine Temperatur von 470° Fahr. (= 230° C) dauernd aufrecht zu erhalten gestattet.

John Ambrose Coffey, Engl. Pat. 2897 v. 14. Dez. 1853, hat den Destillationsapparat von Aeneas Coffey noch weiter ausgebildet.

W. Gossage, Engl. Pat. 422 v. 21. Febr. 1854. Will die Chlorammoniumlauge der Ammoniaksodafabriken mit Kalk destillieren, und das hierbei, oder bei der Calcination des Bicarbonats entstehende Ammoniakgas mit Kohlensäure gemischt in einen Turm schicken, in welchem Wasser herabrieselt, um Ammoniumbicarbonat oder Sesquicarbonat herzustellen.

Erdmann und Marchand haben zwischen 1842 und 1850 bewiesen, daß Ammoniak sich bildet, wenn man Stickstoff und Wasserdampf über glühende Kohlen leitet. Journ. prakt. Chem. 1842, **26**, 412; W. J. **1856**, 83.

Justus v. Liebig machte 1850 auf das Ammoniak aufmerksam, welches bei der Verbrennung von Steinkohle entsteht (W. J. **1856**, 83).

Rudolf Wagner schlug 1856 vor, eine Mischung aus Salzsäuredampf mit Stickstoff oder Luft über glühenden Koks zu leiten, welcher mit einem Magnesiasalz imprägniert ist. Dabei sollen Salmiakdämpfe entstehen, welche kondensiert werden (W. J. **1856**, 83; **1857**, **22**; **1876**, 444).

Alex. Müller in Stockholm teilte die Ergebnisse von Versuchen mit über Gewinnung von Ammoniak aus gefaultem Harn. Er erhielt fast genau 1 Proz. NH_3 daraus (Journ. prakt. Chem. 1850, **68**, 211—227; W. J. **1863**, 273).

Nessler, Über das Verhalten des Jodquecksilbers bei Gegenwart von Jodkalium zu Ammoniak. Dissertation, Freiburg i. Br. 1856. Rose und Rammelsberg haben die dabei entstehenden Verbindungen näher untersucht. Jahresber. Fortschr. Chem. 1850, **9**, 408.

Robert Bunsen gab in seinen „Gasometrischen Methoden", Braunschweig 1857, die physikalischen Eigenschaften des Ammoniakgases an. Auch Poggend. Ann. **46**, 95.

Chr. Binks, Engl. Pat. 34 v. 3. Januar 1857, wollte Cyanalkalien darstellen, indem er mit Soda getränkte Kohle in Hochöfen verbrannte.

Kuhlmann will das Ammoniak aus den Verbrennungsgasen der Steinkohle durch die saure Manganchlorürlösung der Chlorfabriken absorbieren (W. J. **1857**, 123).

Schilling gewinnt das Ammoniak aus Leuchtgas (W. J. **1858**, 143).

Possoz zeigte, daß Natrium zur Cyanbildung weniger geeignet ist, als Kalium. Compt. rend. 1858, **47**, 209; Dinglers J. 1858, **150**, 129; Graeger in W. J. **1858**, 81.

Sudgen und Marriot benutzen mit Schwefelsäure getränkte Sägespäne zur Absorption des Ammoniaks aus Gasen (W. J. **1858**, 146).

Th. Bell, Engl. Pat. v. Juni 1858: Ammoniaksodaverfahren.

Kuenzi gewinnt das Ammoniak aus Koksofengasen (W. J. **1858**, 142).

Krieg gewinnt das Ammoniak aus Koksofengasen (W. J. **1859**, 175).

Gerlach, Über die Löslichkeit des Chlorammoniums (Jahresber. Fortschr. Chemie 1859, 43).

Roscoe und Dittmar teilten ihre Tabelle über Absorption von Ammoniakgas in Wasser mit (Ann. Chem. Pharm. 1859, **112**, 349). Diese Tabelle ist später durch Roscoe und Dittmar und Sims unter genauerer Berücksichtigung des Druckes vervollständigt worden (ebenda, 1861, **118**, 345).

Perrot hat die Synthese des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff durch den elektrischen Funken studiert. Compt. rend. 1859, **49**, 204; W. J. **1859**, 35.

Buff und Hofmann, Untersuchungen über die Zerlegung des Ammoniakgases durch den elektrischen Funkenstrom (Liebigs Ann. 1860, **113**, 132).

Leloup patentierte 1860 in Frankreich einen Apparat, um aus dem Inhalt der Senkgruben nach Behandlung mit Atzkalk das Ammoniak durch Dampf abzudestillieren (W. J. **1860**, 197).

Das Verfahren von Bilange ist diesem ganz ähnlich, und wird in Paris ausgeführt (Lunge, Steinkohl. **1888**, 458).

Das Verfahren von Kuentz, um den Kloakeninhalt auf Ammoniak und Phosphat zu verarbeiten, wird nach Lunge bei Versailles benutzt (Steinkohlenteer **1888**, 458).

Lucas, Franz. Pat. 46214 v. 7. Aug. 1860, auf Synthese von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft.

Margueritte und Sourdeval haben viele Patente auf Darstellung von Ammoniak genommen: In den Engl. Patenten (durch W. Clark) 1027 v. 24. April 1860; 1171 v. 11. Mai 1860 und 408 v. 19. Febr. 1861 beschrieben sie folgendes Verfahren: Eine Mischung aus Fettkohle mit Steinkohlenpech und Sägemehl wird in sauerstofffreiem Gasgemisch stark geglüht. Dadurch entsteht Cyanbaryum, welches mit Wasserdampf zersetzt wird:

$$BaCN_2 + 4H_2O = 2NH_3 + H_2BaO_2 + 2CO.$$

Diese Bildung von Ammoniak findet bei etwa 300° C statt. Das Verfahren wurde aber wegen technischer Schwierigkeiten aufgegeben. Comptes rend. 1860 **50**, 1000 und 1100; Journ. prakt. Chem. 1860, **81**, 92; W. J. **1860**, 197, 213; **1861**, 199. Lunge, Steinkohlenteer, **1888**, S. 452.

In den Franz. Patenten 48330 v. 31. Januar 1861 nebst den Zusätzen v. 10. Januar 1862, 3. Febr. 1862, 24. Febr. 1862 und 7. Aug. 1862 beschreiben dieselben Erfinder die Darstellung von Cyanüren.

In den Franz. Patenten 48998 v. 21. März 1861 und den Zusätzen v. 2. April 1861, 5. Okt. 1861, 7. Okt. 1861, 31. Okt. 1861, 5. Dez. 1861, 20. Mai 1862, 3. Juli 1862, 28. Aug. 1862 beschäftigen sie sich mit der Destillation von Gaswasser. Von Moerman-Laubuhr 1875 und L. Mond 1882 fortgesetzt.

Figuera stellte 1861 Ammoniak aus gefaultem Harn dar. Sein Destillationsapparat wurde später durch Mallet weiter ausgebildet (W. J. 1861, 201).

Barreswil veröffentlichte 1861 eine Arbeit über Darstellung von Ammoniak aus gefaultem Harn (W. J. 1861, 206).

H. Fleck beschrieb 1861 einen Versuch mit einer Art von kleinem Hochofen, bei welchem er Ammoniak erhielt, indem er ein Gemenge von Stickstoff und Kohlenoxydgas über glühenden Ätzkalk leitete:

$$2N + 3CO + 3H_2O = 2NH_3 + 3CO_2.$$

Diese Reaktion findet aber nur bei einer ganz bestimmten Temperatur statt (W. J. 1861, 200 und 206; 1876, 443; auch besonders erschienen Braunschweig 1862; Lunge, Steinkohlenbenz. 1888, 449).

Schiff, Über die Löslichkeit des Salmiaks in Wasser (Ann. Chem. Pharm. 1861, 118, 362).

R. Fresenius empfahl zur Darstellung konzentrierter Ammoniaklösung im kleinen einen Liebigschen Kühler (W. J. 1862, 250).

J. S. Joseph, Engl. Pat. 371 v. 12. Febr. 1862 und 376 v. 13. Febr. 1862, Koksofen mit behinderter Verbrennung, um die Ausbeute an Ammoniak zu erhöhen.

Crace Calvert gab 1862 Vorschriften für die Reinigung von Salmiak durch kontinuierliche Sublimation (W. J. 1862, 254).

Ph. Pauli beobachtete die Entwicklung von Ammoniak, wenn das schmelzende Ätznatron des Leblanc-Prozesses durch Zusatz von Salpeter von Schwefelverbindungen gereinigt wurde. Philos. Mag. (4) 1862, 23, 248.

van Hasselt teilt Fälle von Vergiftung durch Ammoniak mit: Tiergifte und Mineralgifte, Braunschweig 1862, 183.

Livesey, Engl. Pat. 1564 v. 26. Mai 1862, auf Gewinnung von Ammoniak aus Gas oder Gaswasser.

Pernolet, Engl. Pat. 1774 v. 14. Juni 1862, auf Ammoniakgewinnung aus Koksöfen.

Margueritte allein nahm das Franz. Pat. 55067 v. 8. Juli 1862 auf Darstellung von Cyanüren. Und das Franz. Pat. 57562 v. 24. Febr. 1863 auf Darstellung von Cyanammonium und anderen Alkalicyanüren.

William Hunt, Engl. Pat. 2426 v. 2. Sept. 1862, beschreibt dasselbe Verfahren, nur nahm er statt der Magnesia Eisenchlorid oder Manganchlorür und nannte es: Verbrennung von Kohle in einem Strom von Chlorwasserstoffgas zum Zweck der synthetischen Darstellung von Salmiak (Chem. News 1864, 32).

Bolley, Handbuch der chem. Technologie 1862, beschreibt in II, 2, 48 die Versuche von Fleck von 1861.

H. Fleck, Fabrikation chemischer Produkte aus tierischen Abfällen, 1862, S. 149, beschrieb den Roseschen Apparat zur Verarbeitung von Gaswässern (Bolleys Technologie II: W. J. 1864, 152; 1868, 268).

Manning konstruierte einen Apparat, um Ammoniak aus Verbrennungsgasen zu absorbieren (W. J. 1862, 249).

D. Savalle, Franz. Pat. 31668 v. 4. Nov. 1862 auf einem selbsttätigen Regulator für Destillationsapparate (Chem. Ind. 1907, 148).

Marriot und Holroyd, Engl. Pat. 3041 v. 11. Nov. 1862. Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak aus Gaswasser.

Huwitz, Engl. Pat. 3178 v. 27. Nov. 1862. Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Gaswasser.

A. Croll, Franz. Pat. 57250 v. 26. Dez. 1862, auf Behandlung von Gaswasser. Genaueres im Patent von 1871.

Basset, Franz. Pat. 57430 v. 17. Febr. 1863: Künstliche Darstellung von Ammoniak und Salpetersäure durch Bildung von Cyanverbindungen.

Margueritte, Franz. Pat. 57562 v. 24. Febr. 1863, auf Darstellung von Cyanammonium und anderen Cyanalkalien. In dem weiteren Franz. Pat. 63419 v. 11. Juni 1864 beschrieb er die Fabrikation von Ammonsulfat aus Gyps und Gaswasser: Fein gemahlener Gyps wird mit der Lösung von kohlensaurem Ammoniak kalt oder höchstens bei 60—80° C digeriert.

Phipson machte 1863 auf das in Chile und Peru natürlich vorkommende kohlensaure Ammoniak aufmerksam, von dem Ulex schon 1848 Muster nach Hamburg gebracht hatte (Chem. News 1863; W. J. 1863, 273).

Deville studierte die Bedingungen der Zersetzung von Ammoniakgas durch Hitze (Liebigs Ann. Chem. Pharm. 1863, 127, 281 und auch 1865, 135, 104).

Carvès, Koksofen mit Gewinnung von Teer und Ammoniak (W. J. 1863, 753).

A. W. Hofmann beobachtete 1863, daß von dem in der Steinkohle enthaltenen Stickstoff bei der trockenen Destillation nur etwa ein Drittel in Form von Ammoniak entweicht.

A. W. v. Hofmann teilte in seinem Bericht über die Londoner Weltausstellung 1863 : Untersuchungen Paulis mit über die Bildung von Ammoniak beim Eindampfen der Ätz-ronlauge des Leblanc-Sodaprozesses (W. J. 1863, 222).

Parnell hat später versucht, dies Ammoniak zu gewinnen.

J. Hutchinson gab 1864 ein Verfahren an, um die stickstoffhaltigen Abfälle der irkefabriken durch Erhitzen mit Kalk oder Ätznatron in Retorten auf Ammoniak zu ver-beiten (Chem. News 1864, 31).

Lehmann besprach die Farbenreaktion teeriger Bestandteile im Ammoniakwasser mit petersäure. W. J. 1864, 195.

Chandelon beschrieb die Gewinnung von Ammoniak aus gefaultem Harn bei Paris ch dem Verfahren von Marguéritte, Lalouël und Romilly (Moniteur scientif. 1864, 52; W. J. 1864, 190).

Kaiser empfahl 1864 zur Verarbeitung von Gaswässern den von Rose in Schöningen nstruierten Apparat, der vor dem Malletschen gewisse Vorzüge besitzt (Polytechnisches ntralbl. 1864, 809; W. J. 1864, 190).

Stohmann beschrieb die Gewinnung von Salmiak aus Gaswasser (Muspratts Techn. em. I, 540; W. J. 1864, 193).

W. H. Tooth, Engl. Pat. 1513 v. 17. Juni 1864: Cyanofen.

Forbes und Abbott, Franz. Pat. 64215 v. 23. Aug. 1864: Fabrikation von Ammon-fat und Schwefelsäure.

Alluard, Über die Löslichkeit des Salmiaks (Compt. rend. 1864, 59. 500; Ann. Chem. arm. 1865, 133, 292).

St. Claire-Deville studierte die Synthese des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasser-ff durch den elektrischen Funken. Er fand, daß sich bei Gegenwart von Chlorwasserstoff lorammonium bildet. Compt. rend. 1865, 60, 317; Ann. Chem. Pharm. 1865, 135, 104.

Tellier und Flandrin, Verwendung des Ammoniaks zum Betrieb von Kraftmaschinen. mpt. rend. 60, 59; Monit. scientif. 1865, 134; Dinglers Journ. 1865, 163; Deutsche Industrie-tung 1865, 126; W. J. 1865, 279.

Delaporte, Franz. Pat. v. 1865: Ammoniakgasmaschine. Génie industr. 1865, 63; nglers Journ. 1865, 423.

W. Hunt, Engl. Pat. von 1865, stellte Chlorammonium dar, indem er ein Gemisch aus zsäuregas und Stickstoff oder Luft über brennenden Koks leitete. Chem. News 1865, 9, ; vgl. auch R. Wagner, in W. J. 1856, 83 und 1857, 122, wo er vorschlägt, die Stein-hle mit Chlormagnesium zu befeuchten.

J. C. Bell beschrieb die Fabrikation von kohlensaurem Ammoniak in England. Er wann auch schon schwefelsaures Ammoniak beim Verschwelen von Kohlenschiefern in ottland. Chem. News 1865, 12, 303; Polyt. Zentralbl. 1866, 1009.

Dr. Hugo Kunheim, Engl. Pat. 1933 v. 25. Juli 1865: Fabrikation von Ammonium-bonat aus Salmiak und Witherit ($BaCO_3$). Deutsche Industriezeitung 1866, 178; Polyt. ntralbl. 1866. 620. W. J. 1866, 202.

T. de Beauregard, Franz. Pat. 68442 v. 21. Aug. 1865: Apparat zur Destillation n Ammoniakwässern.

Eulenburg bespricht die Wirkungen des Ammoniaks auf die Atmungsorgane: Schädli-he und giftige Gase, Braunschweig 1865, 190.

Über Absorption von Ammoniakgas durch Chlorcalcium nach H. Rose, Persoz und mmelsberg hat Knab gearbeitet. Starker Salmiakgeist enthält 20 Proz. NH_3; Chlor-cium gestattet aber eine Mischung mit 50 Proz. NH_3 herzustellen, die sich zum Verschicken gnet. W. J. 1866, 205.

Das Chlorcalcium ist danach ein viel besseres Absorptionsmittel für Ammoniak als sser. Die chemischen Vorgänge dabei verdienen wohl noch eine nähere Prüfung.

Knab besprach die früheren Versuche, Ammoniak durch Chlorcalcium zu binden, und hlug vor, dieses Verfahren zum Magazinieren von Ammoniak zu benutzen. Chem. News 56, 192; Deutsche Industriezeitung 1866, 178; W. J. 1866, 205.

Bell stellte 1866 Ammoncarbonat her, indem er aus Gaswasser zuerst Sulfat und Salmiak prizierte und diese Körper mit Kreide glühte (W. J. 1866, 202).

Fortier, Franz. Pat. 73687 v. 23. Nov. 1866: Fabrikation von kohlensaurem Ammo-ak in fester Form oder in Lösung.

Ch. Tellier, L'ammoniaque dans l'industrie. Paris 1867. Gaittet.

Coste und Paupin de Rosnay beschrieben 1867 ein Verfahren, um Ammoniak aus nalwässern zu gewinnen (Ann. du génie civil 1867, 807; Moniteur scientif. 1868, 510; utsche Industriezeitung 1868, 298; Hofmanns Ber. 1875, 193).

G. Lunge beschrieb 1867 die Fabrikation von Ammonsulfat neben Knochenkohle und em Apparat zur Destillation von Gaswasser, bestehend aus einem von außen zu heizenden ssel und einer Kühlschlange nebst Vorlage für die Ammoniakdämpfe (Dinglers Journ. , 503; W. J. 1867, 227; Lunge, Destillation von Steinkohlenteer 1867, S. 146).

Peter Spence beschrieb 1867 die Fabrikation von Schwefelammonium. Dinglers Journ. **1867**, 397; Polyt. Zentralbl. **1867**, 461; W. J. **1867**, 230.

Mallet, Franz. Pat. 77199 v. 19 Juli 1867 mit vielen Abbildungen (Band 101 der Patentschriften): Destillationsapparat für Ammoniaklösungen mit drei Gefäßen, wie schon 1841 angegeben. Mit Zusätzen v. 23. Dez. 1869; 4. März 1870; 17. Mai 1870; 19. Febr. 1872 und 28. Nov. 1876.

Audouin schlug 1868 einen Destillationsapparat für Gaswasser vor, welches er zuerst mit Dampf und dann mit Kalk behandelte (W. J. **1868**, 273).

Leplay und Cuisinier haben zuerst auf die Gewinnung von Ammoniaksalzen bei der Rübenzuckerfabrikation aufmerksam gemacht. Renard bestimmte die Ammoniakmenge im Rübensaft (W. J. **1869**, 240).

W. J. Esson berichtete über die Fabrikation von Ammonsulfat aus Gaswasser, indem er das Gaswasser einfach mit Schwefelsäure sättigte und die Lösung eindampfte. (W. J. 1868, 268).

Berthelot wies nach, daß Acetylen unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung sich mit Stickstoff vereinigt und Blausäure bildet. Ebenso geht das Kaliumcarbid K_2C_2 durch Absorption von Stickstoff in Cyankalium über. Compt. rend. 1868, **67**, 141 und 1141; W. J. **1869**, 260.

Peter Spence gewann Rhodanammonium aus den erschöpften Brühen der Gaswasser-Destillation durch Fällen mit Kupfervitriol. Chem. News 1868, **18**, 119 und 131.

Braby und Baggs wollen das flüchtige Ammoniak aus Gaswasser mittels eines heißen Luftstroms austreiben, indem sie heißes Kohlensäuregas mittels einer Vakuumpumpe durch das Gaswasser ziehen, so daß sie alles flüchtige Ammoniak in Form von Carbonat erhalten (W. J. **1869**, 240; Chem. News **20**, 182; Hofmanns Ber. **1875**, 195).

Werner, Kesselapparat mit Sicherheitsventil zur Destillation von Gaswasser (W. J. **1869**, 241).

Chevalet, Franz. Pat. 87103 v. 7. Sept. 1869, auf Fabrikation von Ammonsulfat. Mit Zusätzen v. 28. Dez. 1869 und v. 10. Aug. 1870.

M. Seidel in Amsterdam veröffentlichte Untersuchungen über die Verarbeitung des Gaswassers (W. J. **1870**, 209; **1874**, 414).

Champion, Franz. Pat. 90552 v. 29. Juni 1870: Gewinnung von Ammoniak bei der Destillation von Knochen. Zusätze v. 30. Aug. 1871 und 29. Dez. 1871.

Champion, Franz. Pat. 90706 v. 20. Juli 1870: Gewinnung von Ammoniak aus Melasserückständen.

Divers, Untersuchungen über Ammoniumcarbonat (Journ. Chem. Soc. 1870. **8**, 171).

Sprengel, Engl. Pat. v. 1871, hat als Erster vorgeschlagen, Ammonnitrat zur Herstellung von Sprengstoffen zu benutzen. (Chem. Ind. **1897**, 502.)

A. Croll, Franz. Pat. v. 29. März 1871, auf ein Verfahren, heiße Luft und Wasserdampf durch Ammoniakwasser zu treiben, und die Dämpfe in Schwefelsäure aufzufangen (W. J. **1872**, 279).

Roux, Franz. Pat. 91712 v. 19. April 1871: Gewinnung von Ammoniak aus Fäkalien.

Tessié du Motay, Franz. Pat. 91455 v. 7. Febr. 1871 und 92346 v. 28. Juli 1871: Synthese von Ammoniak mit Hilfe von TiN, Ti_3N_2 und Ti_3N_4. Ber. chem. Ges. 1872, 5, 742.

R. Spence, Gewinnung von Blutlaugensalz aus Laming'scher Masse. Ber. chem. Ges. **1871**, 685.

Naumann, Über die Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniaks (Ber. d. d. chem. Ges. **1871**, 783).

Schering, Darstellung von reinem Salmiakgeist. Polytechn. Zentralbl. **1871**, 1450.

Biot, Franz. Pat. 93883 v. 2. Febr. 1872, beschreibt einen Apparat zur Konzentration von Gaswasser. Er erhitzt Gaswasser, bis $^1/_4$ des Volumens überdestilliert ist; und erhitzt das aufgefangene Destillat in einer zweiten Operation, bis $^1/_2$ desselben überdestilliert ist. Dadurch konzentriert er den Gehalt an Ammoniak aus 100 Litern auf 12 Liter.

In seinem Franz. Pat. 94148 v. 27. Febr. 1872 beschreibt er einen Apparat zur Darstellung von konzentriertem Ammoniak in einer einzigen Operation.

Mallet, Franz. Pat. 94986 v. 20. April 1872: Gewinnung von Ammoniak bei der Verkohlung von Knochen.

Elvert und Müller-Pack, Franz. Pat. 95507 v. 6. Juni 1872: Destillation von Gaswasser mit Abbildung; und Zusatz v. 13. Mai 1873. In einem Kessel wird das Gaswasser durch Dämpfe aus dem unteren Kessel einfach vorgewärmt, dann mit Kalkmilch vermischt und in dem unteren Kessel durch direkte Feuerung oder durch Dampf abdestilliert. Die Ammoniakdämpfe werden durch einen mit Holzkohle gefüllten Schrubber von teerigen Substanzen gereinigt und dann in einer Vorlage mit destilliertem Wasser kondensiert. 1000 Liter Gaswasser von 3° Baumé gaben in 4—5 Stunden 100—110 Liter konzentrierte Ammoniaklösung von 22° Baumé. (Engl. Pat. durch M. Brown. Ber. d. d. chem. Ges. **1873**, 1479 und 1553; Dinglers Journ. **212**, 159; W. J. **1874**, 415.

Chevalet, Franz. Pat. 96525 v. 26. Sept. 1872: Behandlung von Gaswasser. Nebst Zusätzen v. 8. Dez. 1873; v. 19. Sept. 1875 und v. 25. Sept. 1875.

Christy und Bobrownicki, Engl. Pat. 1327 v. 1872: Ausfällung stickstoffhaltiger Körper mittels Kieselfluorwasserstoffsäure. Daran schlossen sie später ein Verfahren zur Konzentration von Gaswasser (Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 1322; W. J. 1874, 416).

Norbin und Ohlsen, Engl. Pat. 2766 v. 1872: Benutzung von Ammonnitrat zur Herstellung von Sprengstoffen (Chem. Ind. 1897, 502).

Blanchard, Bang und Provost treiben das flüchtige Ammoniak aus Gaswasser durch einen heißen Luftstrom aus, und destillieren den Rest unter Kalkzusatz (W. J. 1873, 312).

Terne wollte Ammoniak durch Auskochen von Schlächterei-Abfällen gewinnen (Dinglers Journ. 208, 386; W. J. 1873, 311).

Seibel teilte mit, daß das Verfahren von Terne zu teuer wäre (Dinglers Journ. 210, 79; W. J. 1873, 311).

Roche beschrieb ein Verfahren, um Ammoniak aus bituminösen Schiefern zu gewinnen (W. J. 1873, 311).

Divis stellte Salmiak aus den Gasen dar, welche beim Verkohlen von Knochen entstehen (W. J. 1873, 314).

Donkin, Über Zersetzung von Ammoniakgas durch Hitze und seine Bildung aus Wasserstoff und Luft unter dem Einfluß elektrischer Entladungen, die schon durch Schönbein und Saussure beobachtet worden ist. (Proceedings Royal Soc. 1873, 21, 281.)

P. und A. Thénard, Über Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen. (Compt. rend. 1873, 76, 983.)

Lair, Franz. Pat. 101177 v. 19. Nov. 1873: Destillationsapparat für Ammoniaksalzlösungen. Mit Zusatz v. 8. Aug. 1874.

Dumas hat Versuche über die Gewinnung von Ammoniak aus Horn, Haaren usw. angestellt (Lunge, Steinkohl. 1888, 462).

L'Hôte behandelte derartige tierische Abfälle mit Natronlauge, und destillierte den Brei unter Kalkzusatz (W. J. 1873, 311).

Biot und Guion ließen sich Apparate zur Destillation von Ammoniak patentieren (W. J. 1873, 312).

Das Bulletin de la Société d'encouragement 1874, p. 18, gab eine ausführliche Schilderung der Verarbeitung des Gaswassers in der Leuchtgasanstalt zu Vaugirard (W. J. 1874, 414).

J. Young und Kelly gewannen Ammoniumcarbonat aus Gaswasser durch Behandlung mit Kreide (W. J. 1874, 416).

Guion nahm ein Franz. Pat. auf einen Apparat zur Destillation von Gaswasser mit kontinuierlicher Arbeit, bestehend aus einer Reihe rechtwinkeliger Kästen, welche stufenförmig aufeinander folgten. Jeder Kasten besaß oben zwei und unten zwei Rohrverbindungen, mittels deren das Prinzip des Gegenstroms von Flüssigkeit und Dampf rein durchgeführt wurde (Ber. d. d. chem. Ges. 1873, S. 1270; W. J. 1874, 415).

Hill und Biggs nahmen ein Engl. Pat. auf Darstellung von Ammoniak aus Kloakenwässern (W. J. 1874, 416).

Lagrange, Franz. Pat. 101833 v. 10. Januar 1874: Synthese von Ammoniak. Er leitet Stickstoff und Wasserdampf über poröse Körper und Sulfurete.

Chevalet, Franz. Pat. 103833 v. 2. Juli 1874: Darstellung von Ammoniumphosphat.

Maxwell-Lyte, Franz. Pat. 106060 v. 11. Dez. 1874: Synthese von Ammoniak. Er leitet eine Mischung aus 1 Vol. Stickstoff mit 3 Vol. Wasserstoff über Metalloxyde. Weiteres 1875.

Dibbits, Tabelle über die Löslichkeit des Ammoniumbicarbonats (Journ. prakt. Chem. [2] 10, 417—443; Jahresber. Fortschritte der Chemie 1874, 98; Dinglers Journ. 1875, 216, 164).

Tessié du Motay nahm ein Franz. Pat. auf Darstellung von Ammoniak aus Stickstoffoxyd und Wasserstoff mittels Titannitrid (W. J. 1874, 317).

Th. Gerlach wies zuerst freies Ammoniak im Gaswasser nach, und veröffentlichte umfangreiche Studien über deutsche Gaswässer seit 1872 (W. J. 1874, 413).

Wittstein besprach die Phenol- und Anilin-artigen Verunreinigungen des Gaswassers (Dinglers Journ. 1874, 213, 512; W. J. 1875, 471).

Maxwell-Lyte, Franz. Pat. 106844 v. 15. Febr. 1875: Synthese von Ammoniak aus Wasserdampf und Stickstoff. Nebst Zusätzen v. 18. Febr. 1875, v. 11. Dez. 1875 und v. 31. Mai 1876; Bull. Soc. Chim. 1876, 25, 427. W. J. 1876, 444.

M. Seidel in Amsterdam, Über Ammoniak und Ammoniaksalze in Hofmanns Ber. über die Wiener Weltausstellung, Braunschweig 1875, S. 192—199: mit vielen Literaturangaben.

H. Meidinger, Verwendung von Ammoniak zu Eismaschinen. Hofmanns Bericht 1875, I, S. 88 u. fg.

Kenyon und Swindells nahmen 1875 ein Engl. Pat. auf Darstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft. Dies Verfahren war aber ebenso unbrauchbar, wie dasjenige von Fleck 1862 (W. J. 1875, 469).

Weinmann und Wagner konnten aus dem Stickstoff der Luft durch direkte Synthese nach Flecks Verfahren kein Ammoniak erhalten. Ber. chem. Ges. **1875**, 977; W. J. **1875**, 470.

Ellis wollte die Abwässer der Destillation auf Cyanverbindungen verarbeiten (W. J. **1875**, 471).

Marx, über die Preisbestimmung der Ammoniaklösungen (W. J. **1875**, 472).

P. S. Brown, Engl. Pat. 804 v. **1875**, will Ammoniumsulfatlösungen in eisernen Pfannen eindampfen (wahrscheinlich unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak oder Soda?).

Ernest Solvay beschrieb einen komplizierten Kesselapparat, um schwaches Gaswasser zu konzentrieren, über den Hanrez berichtete. Rev. Univers. Lüttich **1875**, 173; W. J. **1877**, 370—374.

Esilman und Carter Bell haben Untersuchungen über das braune Ammonsulfat aus Gaswasser angestellt, und Vorschläge zu seiner Reinigung gemacht. Chem. News **1875**, **197**, **216**, **224**, **235**, **238**, **248**, **258**, **268**, **280**; W. J. **1875**, **444**.

Th. Gerlach, Engl. Pat. 2174 v. 1875 (Wirth); Gewinnung von Ammoniumnitrat neben Natriumbicarbonat im Ammoniaksodaprozeß, bei welchem das Chlornatrium durch Natriumnitrat ersetzt ist:

$$NaNO_3 + H(NH_4)CO_3 = HNaCO_3 + (NH_4)NO_3.$$

Dinglers Journ. 1877, **223**, 82. Vgl. auch Lesage & Co. 1877 und Chance 1885. Eine Besprechung mit Beleganalysen nach Th. Fairley brachte G. Döllner, Chem. Ind. **1897**, 502.

Kupferschläger will teerige Stoffe im Salmiakgeist durch Farbreaktion nachweisen. Bull. Soc. Chim. 1875, **23**, 256.

Scott nahm ein Engl. Pat. auf Darstellung von Ammoniaksalzen aus Harn, mit phosphorsaurer Ammoniakmagnesia als Zwischenstufe, und beschrieb die Ammoniakgewinnung aus den Kloakenwässern von London (W. J. **1875**, 469 und **1876**, 444).

Ernest Solvay, Franz. Pat. 107454 v. 27. März **1875**; Engl. Pat. 2775 v. 5. Aug. 1875. Synthese von Ammoniak. Er leitet ein Gemisch aus Stickstoff, Wasserdampf und Chlorwasserstoff über glühende Kohlen (vgl. Wagner 1856, Basset 1863 u. a.).

Chevalet, Franz. Pat. 107688 v. 19. Mai 1875: Behandlung von Kloakenwässern mit Kalk.

Moerman-Laubuhr, Franz. Pat. 108037 v. 13. Mai 1875: Gewinnung von Ammonsulfat aus dem Stickstoff der Luft (Bull. Soc. Chim. 1876, **26**, 46; W. J. **1876** 443; **1878**, 425).

Küntz, Franz. Pat. 108596 v. 6. Juli 1875: Apparat zur Behandlung von Ammoniakwässern.

Gillard, Franz. Pat. 110041 v. 25. Okt. 1875: Synthese des Ammoniaks aus dem Stickstoff der Luft und Wasserdampf. Nebst Zusätzen v. 4. Juni 1876 und v. 24. Juni 1876.

Paterson, Franz. Pat. 110318 v. 12. Nov. 1875; Fabrikation von Ammoniaksalzen.

Béroujon, Franz. Pat. 110726 v. 27. Dez. 1875: Destillationsapparat für Ammoniak, ähnlich dem Malletschen mit Chauffe-vin.

Ernest Solvay wollte nach seinen Patenten von 1875 Salmiak gewinnen, indem er Koks mit Chlormagnesium tränkte und erhitzte. Bull. Soc. Chim. 1876, **25**, 427; W. J. **1876**, 444.

Th. Gerlach, Zersetzung ammoniakalischer Destillationsprodukte aus Gaswasser durch Kochsalz und Kohlensäure, Deutz 1876; ähnlich dem Verfahren von Th. Bell von 1858. W. J. **1876**, 445; Dinglers Journ. 1877, **223**, 82).

Knab, Franz. Pat. 112459 v. 18. April 1876: Gewinnung von Ammoniak aus Ammoniakwässern.

Otto Braun kondensierte das Ammoniak aus Dampfgemischen durch einen Wasserstrahlapparat (W. J. **1876**, 444).

Wachsmuth teilt seine Tabelle über Ammoniaklösungen bei 12° C mit (W. J. **1876**, 447).

Swindells und Lancaster, Engl. Pat. v. 21. Juni 1876; Franz. Pat. 115441 v. 10. Nov. 1876; Fabrikation von Ammoniak aus Hochofengasen. Ebenso ihr Engl. Pat. v. 9. Aug. 1876; Franz. Pat. 115832 und 115839 v. 2. Dez. 1876 (W. J. **1878**, 425; **1879**, 357).

Valentin, Darstellung von Berlinerblau aus Lamingscher Masse. Ber. chem. Ges. **1876**, 648.

Chevalet, Franz. Pat. 114688 v. 30. Sept. 1876: Apparat zur Destillation von Ammoniakwässern. Nebst Zusätzen v. 16. Aug. 1877, v. 2. April 1878 und v. 27. Nov. 1884.

Legrand und Dubernard in St. André-lez-Lille, Franz. Pat. v. 27. Dez. 1876, wollen aus Schlempottasche, die etwas Cyankalium enthält, durch Behandlung mit Wasserdampf Ammoniak gewinnen. Bull. soc. chim. **1878**, 480; W. J. **1879**, 357.

Th. Gerlach schlug ein dem Ammoniakprozeß ähnliches Verfahren zur Verarbeitung von Gaswasser vor. Dinglers Journ. 1877, **223**, 82. (Siehe auch 1875 und 1885.)

Scott, Engl. Pat. 103 v. 1877; Darstellung von Ammoniumbicarbonat und Sesquicarbonat. 1772 v. 1877: Darstellung von Ammoniaksalzen.

Julien nahm 1877 ein Franz. Pat. auf Darstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff durch elektrische Funken. Bull. Soc. Chim. 1877, 527; W. J. 1877, 370.

Hermann Grüneberg in Köln hat viele Apparate zur Destillation von Gaswasser patentiert: DRP. 35 v. 13. Juli 1877 (12): Drei übereinander liegende Kessel ohne Kalkzusatz. 5255 v. 21. Mai 1878 (12): kontinuierlich wirkend, aber noch ohne Kalkzusatz. 9392 v. 29. Okt. 1879 (12): mit Kalkzusatz. 15446 v. 5. Febr. 1881 (12): Gefäß mit kleiner Kolonne. 18852 v. 3. Januar 1882 (12): Verbesserung am vertikalen Kessel. 33320 v. 21. Febr. 1885 (75) mit Blum: Kolonnenapparat Chem. Ind. 1878, 50; 1879, 194; 1880, 198; 1882, 305; 1886, 13; W. J. 1884, 311; Dinglers Journ. 1893, 287, 49.

Evans und Sugg, Engl. Pat. 3445 von 1877: Darstellung von Ammoniak aus Gaswasser.

Vincent hat in Courrières 1877—1880 wichtige Versuche durchgeführt, Ammoniak aus den Gasen der trockenen Destillation von Schlempe zu gewinnen. Scheiblers Z. f. Rübenzuckerind. 1877—1882; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 610.

Lencauchez hat einen Torf-Gasgenerator konstruiert, um Ammoniak aus den Gasen zu gewinnen (Vincent, Industrie, S. 82.)

Lesage und Co., Engl. Pat. v. 1877, will im Ammoniaksodaprozeß das Chlornatrium durch Natriumnitrat ersetzen, und dadurch Ammoniumnitrat als Nebenprodukt gewinnen. Siehe Gerlach 1875 und Chance 1885. (Chem. Ind. 1897, 502.)

Gerlach und Tieftrunck wiesen nach, daß das Gaswasser freies Ammoniak enthält. W. J. 1877, 1065.

Forbes und Abbot, Engl. Pat. 4332 von 1877: Darstellung von Ammoniak bei Destillation von Kohle.

C. Vincent gewann Ammoniak neben Trimethylamin durch Eindampfen und trockene Destillation der Schlempe (Rückstand von der Gärung und Destillation der Melasse der Rübenzuckerfabriken). Das Verfahren wurde 1888 noch vielfach angewandt (Comptes rendus v. 21. Mai und 8. Okt. 1877).

Desmazures, Franz. Pat. 118335 v. 2. Mai 1877: Konzentration von Chlorammonium. Nebst Zusatz v. 20. Dez. 1877.

Briegleb und Geuther fanden, daß Magnesiumnitrid, mit Kohlenoxyd erhitzt, Cyan liefert. J. prakt. Chem. 1877, 123, 228.

Knab, Franz. Pat. 121001 v. 5. Nov. 1877: Erzeugung von Ammoniak ohne Cyanüre, mit Hilfe von Kieselsäure, Borsäure, Tonerde und Stickstoffsilicium.

Vorster und Grüneberg, Franz. Pat. 121033 v. 7. Nov. 1877: Apparat zur Destillation von Gaswasser und zur Fabrikation von Ammoniumsulfat und Salmiak.

Burella, Franz. Pat. 121069 v. 16. Nov. 1877: Destillation von Gaswasser und Fabrikation von Ammoniaksalzen.

Ilges, DRP. 3537 v. 9. Dez. 1877 (61): Kontinuierlich wirkende Destillationskolonne.

Tcherniak und Günzburg, Franz. Pat. 122576 v. 12. Febr. 1878 und Zusatz v. 11. Febr. 1879: Synthese von Ferrocyanür und Sulphoferrocyanür.

P. S. Brown, Engl. Pat. 804 v. 27. Febr. 1878; DRP. 6198 v. 1. Sept. 1878, will wie Esson 1868 verfahren, aber die Flüssigkeit alkalisch halten (Chem. Ind. 1879, 84 und 285; W. J. 1879, 354).

Barrow, Engl. Pat. 891 v. 5. März 1878 behandelte rohes Gaswasser mit Sodarückständen des Leblanc-Prozesses, und fing das Schwefelammon in Schwefelsäure auf, wodurch er Ammoniumsulfat und Schwefel erhielt (vgl. Parnell und Simpson. W. J. 1879, 353).

Desnos, Franz. Pat. 123150 v. 12. März 1878. Gewinnung von Ammoniak aus Fäkalmassen. Nebst Zusatz v. 29. Januar 1880.

Hubert Grouven, DRP. 2709 v. 13. März 1878; 3881 v. 26. April 1878 und 13718 v. 1. Juli 1880; Franz. Pat. 123192 v. 14. März 1878 nebst Zusatz v. 20. Dez. 1880; Engl. Pat. 1136 v. 21. März 1878, und Zusatz 5504 v. 31. Dez. 1880: Retortenapparate zur Darstellung von Ammoniumsulfat aus dem Stickstoff des Torfes der Bruchmoore oder Grünlandmoore. In den Zusatzpatenten werden horizontale Retorten zur Darstellung von Ammoncarbonat aus Torf beschrieben. Der Torf wird, mit Kreide gemischt, in 7 m langen Retorten im Wasserdampfstrom, den der nasse Torf liefert, geglüht (Chem. Ind. 1878, 398; 1879, ; 1881, 217; W. J. 1878, 425; 1879, 355). Vgl. auch die späteren Patente und diejenigen von Mebus und Decastro 1884.

Blairs leitete Stickstoff über glühendes Pottasche-Kohlegemisch, um Cyanverbindungen darzustellen. Dinglers J. 1878, 230, 93.

T. H. Davis, Beobachtungen über die Unsicherheit der Areometer bei Prüfung von Gaswasser, welches Ammoncarbonat enthält (Chem. News 1878, 38, 193).

Hennebutte und Jeannel-Mesnard de Vauréal, Franz. Pat. 124137 v. 27. April 1878 mit Zusatz v. 7. Nov. 1878: Konzentration von Gaswasser.

Spence und Illingworth, Engl. Pat. 2840 v. 1. Juli 1878: Darstellung von Ammonsulfat aus Gaswasser (Chem. Ind. 1879, 285; W. J. 1879, 354).

Hugo Fleck, Fabrikation chemischer Produkte aus tierischen Abfällen. 2. Aufl. Braunschweig 1878.

N. Basset, Franz. Pat. 125749 v. 20. Juli 1878, Engl. Pat. 4338 v. 24. Okt. 1879: Synthese von Ammoniak mit Hilfe von Borstickstoff (vgl. Knab, 1877) Chem. Ind. 1880, 353.

Legrand und Dubernard, Franz. Pat. 125639 v. 26. Juli 1878: Gewinnung von Ammoniak aus Melasse.

Siemens, DRP. 3842 v. 27. Juli 1878 (6): Destillationsapparat.

F. C. Hills, Engl. Pat. 3257 v. 17. Aug. 1878: Sättigungsapparat für die Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak aus Gaswasser (vgl. 1847. Chem. Ind. 1879, 310; W. J. 1879, 354).

James P. Rickmann, Engl. Pat. 3349 v. 24. Aug. 1878; Franz. Pat. 127951 v. 14 Dez. 1878; DRP. 8238 v. 19. Dez. 1878: Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft mit Hilfe von Kohle und Eisenschwamm (Chem.-Ztg. 1879, 549; W. J. 1879, 356; Chem. Ind. 1880, 12).

Vincent und Delachanal wollen Ammoniak bei der Fabrikation von Rohbenzol gewinnen (Moniteur scientif. 1878, S. 288; W. J. 1878, 425).

Jossinet bespricht die Gewinnung von Ammoniak aus den Kloakenwässern in Frankreich (Chem. Ind. 1878, 324; W. J. 1878, 425).

Vogler betrachtete das käufliche kohlensaure Ammoniak als eine Verbindung von Ammoniumbicarbonat mit Ammoniumcarbaminat (Zeitschr. analyt. Chem. 1878, 17, 451).

Walter Weldon, Engl. Pat. 3621 v. 13. Sept. 1878, auf Darstellung der Cyanüre der Alkalien und Erdmetalle durch Einwirkung von Stickstoff auf „alkalisierte" Kohle.

W. Wallace, Engl. Pat. 3694 v. 19. Sept. 1878: Fabrikation von Ammonsulfat aus Gaswasser. Das entweichende Schwefelwasserstoffgas wurde auf Schwefelsäure verarbeitet (Chem. Ind. 1879, 339).

Genteles, Engl. Pat. 2224 v. 3. Juni 1878; Franz. Pat. 126925 v. 12. Okt. 1878. Gewinnung von Ammoniak. Zusatz v. 21. Nov. 1878. Er destilliert Gaswasser und fängt die Ammoniakdämpfe in Chlorcalciumlösung auf (W. J. 1879, 357).

James Young, Engl. Pat. 4526 v. 8. Nov. 1878; Franz. Pat. v. 13. Nov. 1878, leitet Stickstoff über Witherit und Kohle.

Grüneberg und Dony, Franz. Pat. 127564 v. 30. Nov. 1878: Destillationsapparat.

Jossinet, Franz. Pat. 127856 v. 10. Dez. 1878. Gewinnung von Ammoniak aus den Mutterlaugen der Ammoniaksodafabriken.

Ernest Solvay, Franz. Pat. 128102 v. 23. Dez. 1878 mit Zusatz v. 22. Juli 1879: Gewinnung von Ammoniak aus Schlempe der Zuckerfabriken.

N. H. Schilling, Handbuch der Steinkohlengas-Beleuchtung. 3. Aufl. München 1879.

Hennebutte und Vauréal, Franz. Pat. 128575 v. 15. Januar 1879: Destillation von Ammoniakwasser und Darstellung von Ammoniaksalzen; nebst Zusatz v. 2. Sept. 1881. DRP. 8171 v. 4. Mai 1879 (Chem. Ind. 1879, 418).

Marix, Franz. Pat. 128944 v. 3. März 1879: Gewinnung von Ammoniak aus Wollschweiß (suint).

Vigreux, Franz. Pat. 129556 v. 13. März 1879: Fabrikation von Ammonsulfat aus allen Ammoniakwässern. Zusätze v. 21. März 1879; 12. April 1879; 17. April 1879; 6. Mai 1879.

Ballard, Amtlicher Bericht an die englische Regierung über Verunreinigung der Luft durch Gase bei der Verarbeitung von Gaswasser, 1879.

Chevalet, Franz. Pat. 129930 v. 11. April 1879: Injektion von Wasserdampf in Feuerungen, um eine größere Ausbeute an Ammoniak zu gewinnen. Zusätze v. 9. April 1880 und v. 6. Febr. 1882.

Günzburg und Tcherniac, Engl. Pat. 1359 v. 1879; DRP. 3199 und 16005: Erzeugung von Ammoniumsulfocyanid (Rhodanammonium). Vgl. auch das Franz. Pat. v. 1880. Dinglers J. 1879, 232, 80; Chem. Ind. 1882, 37.

Müller und Geisenberger, Engl. Pat. 1481 v. 16. April 1879 auf Erzeugung von Ammoniak und Ammoniaksalzen; Franz. Pat. 130162 v. 16. April 1879: Fabrikation von Ammoniak aus Nitraten. Wir haben dieses wirtschaftlich und technologisch falsche Verfahren bereits auf S. 43 erwähnt. Trotzdem ist es später durch Baudoin und Escarpit 1890 und G. Fouler 1890, 1893 und 1894 weiter ausgebildet worden (Chem. Ind. 1880, 130).

Müller und Geisenberger, Engl. Pat. 1592 v. 22. April 1879 auf Synthese von Ammoniak durch Elektrizität; Franz. Pat. 130252 v. 22. April 1879; DRP. 11489 v. 19. Juni 1879 (75) und 12364 v. 17. Juni 1879 (75): Darstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft mittels Elektrizität.

Lachomette, Franz. Pat. 130335 v. 29. April 1879: Apparat zur Darstellung von Ammoniak und Ammoniaksalzen.

Wegelin und Hübner, Engl. Pat. 2431 v. 1879: Gewinnung von Ammoniumcarbonat bei der Extraktion von Metallen aus Pyritabbränden.

Carvès, Engl. Pat. 2616 v. 1879 auf Gewinnung von Ammoniakwasser von Koksöfen.

Lacombe-Gilbert, Franz. Pat. 130957 v. 31. Mai 1879: Cyanoferrür (= Kaliumeisencyanür). Zusatz v. 30. Sept. 1879.

Cormack, Engl. Pat. 4162 v. 1879 auf Gewinnung von Ammoniaksalzen aus Abfallwässern.

Gelis, Franz. Pat. 132093 v. 5. Aug. 1879: Fabrikation von Sulphocarbonaten des ums und Natriums.

Nast, Engl. Pat. 4397 v. 1879; Franz. Pat. 132359 v. 21. Aug. 1879: Darstellung von noniak aus Pferdemist (fumier), und Miststroh. Engl. Pat. 4402 v. 1879: Gewinnung von noniak aus Exkrementen und Urin. DRP. 10704 v. 11. Januar 1880 (75): Apparat zur innung von Ammoniak aus Dünger und Harn durch Destillation mit Kalk (Chem. Ind. , 277).

Thompson, Engl. Pat. 3724 v. 1879: Erzeugung von Chlorammonium zur Gewinnung Ammoniak.

Rickmann und Thompson, Engl. Pat. v. 16. Sept. 1879 und 896 v. 1. März 1880; nz. Pat. 135467 v. 9. März 1880; DRP. 10889 v. 11. März 1880 (75): Gewinnung von moniak, Zusätze zu den Patenten von 1878 (Chem. Ind. **1880**, 330; **1881**, 116).

Moissan wollte 1879 Ammoniak aus bituminösem Kalk gewinnen (Chem. Ind. **1879**, 430).

A. Frank, Über Gewinnung von Ammoniak aus Koksöfen (Bef. des Gewerbll. W. J. , 357).

Nicolas Basset, Engl. Pat. 4338 v. 24. Okt. 1879: Retorte zur Erzeugung von noniak und Darstellung von Ammoniaksalzen (Chem. Ind. **1880**, 353; vgl. Weldon 1878).

Bolton und Wanklyn, Engl. Pat. 4781 v. 1879: Gewinnung von Ammoniak aus mit Hilfe von Ruß.

H. Grüneberg, DRP. 9392 v. 29. Okt. 1879; Engl. Pat. 5075 v. 1879: Apparat zur tillation von Ammoniakwasser.

Lissagaray, Engl. Pat. 5286 v. 1879: Verarbeitung von Fischen auf Ammoniakverlungen und Phosphate.

Chemische Fabrik Croix, DRP. 9409: Gewinnung von Ammoniak aus Schlempegasen.

Foureau, Franz. Pat. 133615 v. 12. Nov. 1879: System zur Fabrikation von Ammonsulfat.

Frauenkron und Strack, DRP. 9989 v. 21. Nov. 1879; 24869 v. 14. Juni 1882 32691 v. 5. Juni 1885, Verfahren und Apparat, um aus den Kohleabfällen der Puddel-Schweißöfen unter Zuführung von Koksofengasen Ammoniak zu gewinnen (Chem. Ind. , 14).

Das erste Patent wird auch unter dem Namen von H. P. Lorenzen angeführt, der die Verkohlen von Knochen entwickelten Gase über glühenden Kalk streichen läßt. Dabei rennt der Teer, und das Ammoniak wird in Kokstürmen aufgefangen, durch welche wefelsäure herabrieselt. Vgl. Richters und Hagen, 1880; Castner, 1882; J. van mbecke 1886.

H. Fleck, Die Fabrikation chemischer Produkte aus tierischen Abfällen, darunter noniak und Ammoniaksalze. 2. Aufl. 1880.

Berthelot untersuchte die Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen unter dem uß elektrischer Entladungen. Ann. chim. phys. (5) 1880, **21**, 385.

Thomsen, Über die Abkühlung beim Auflösen des Salmiaks (Fortschr. Chem. , 72).

Neumann, Engl. Pat. 243 v. 1880: Gewinnung von Ammoniak aus Wollwäschereien.

Lorenzen, DRP. 9989 v. 21. Nov. 1879; Engl. Pat. 441 v. 1880; DRP. 24869 v. Juni 1882 (75): Gewinnung von Ammoniak bei der Verkohlung von Knochen (Chem. **1880**, 258).

Pommeraye, Engl. Pat. 890 v. 1880: Gewinnung von Ammoniak aus Kloakenwässern.

H. Proschwitzky, DRP. 10957 v. 10. Febr. 1880 (75): Destilliert Lederabfälle ken mit Kalk, um Ammoniumsulfat darzustellen.

Dr. Ernst und Fricke, DRP. 13913 v. 2. März 1880 (12): Darstellung von Stick- aus Luft mittels Sauerstoff-entziehender Stoffe unter höherem Druck. Gelöscht.

A. Hegener, DRP. 11069 v. 11. März 1880 (75): Gewinnung von Ammoniak aus wasser mit Schleusenvorrichtung zur Zuführung der Kalkmilch (Chem. Ind. **1880**, 430).

V. Alder, Engl. Pat. 1004 v. 1880; DRP. 12351 v. 11. März 1880 (12); Franz. Pat. 591 v. 15. März 1880: Darstellung von Alkali-Cyanüren aus dem Stickstoff der Luft. Mit ätzen v. 29. Dez. 1881; 25. Nov. 1882 und 5. Dez. 1884 (Chem. Ind. **1881**, 117).

Wadsworth, Engl. Pat. 1032 v. 1880: Gewinnung von Ammoniak aus Urin, Pferdeger usw.

Brülle und Leclerc, Engl. Pat. 1086 v. 13. März 1880 und 1008 v. 1880: Gewinnung von Ammoniak aus Urin mittels Kalkmilch (Chem. Ind. **1881**, 123).

Maumené teilte Analysen des käuflichen kohlensauren Ammoniaks mit, welches eine schung aus Carbonat und Bicarbonat war (Compt. rend. 1880, **90**, 926. W. J. **1880**, 361).

W. C. Young, Engl. Pat. 1310 v. 30. März 1880; DRP. 13940 v. 1. Okt. 1880 (75): winnung von Ammoniak aus Gaswasser und Darstellung von Ammonsulfat mit Ammonfit als Zwischenstufe (Chem. Ind. **1881**, 115).

Breyer, DRP. 11684 v. 4. April 1880, will Abfallstoffe aller Art mit Dampf unter uck behandeln (Chem. Ind. **1881**, 136 mit Abb.).

Basset, Franz. Pat. 136321 v. 24. April 1880: Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft.

Moritz Honigmann, DRP. 12889 v. 18. Juli 1880: Destillations- und Absorptionsapparat für Ammoniak.

G. N. Tucker in London, DRP. 13392 v. 25. April 1880 (75) mit Abb. hat einen Apparat zur Ausführung des Verfahrens von Basset 1878 konstruiert (Chem. Ind. **1881**, 198).

Société an. des produits chimiques du Sud-Ouest, DRP. 13429 v. 3. Aug. 1880. Neuerungen an Apparaten für die Destillation ammoniakhaltiger Flüssigkeiten.

Hubert Grouven, DRP. 13718 v. 1. Juli 1880: Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak aus dem Stickstoff der Bruch- und Grünlandmoore.

Alexander und Mac Cosh, Engl. Pat. 1433 v. 1880: Abscheidung des Ammoniaks aus Verbrennungsgasen.

T. G. Young, Engl. Pat. 1700 v. 26. April 1880, will Stickstoff und Wasserstoff durch Elektrizität zu Ammoniak vereinigen (Chem. Ind. **1881**, 115).

G. Th. Glover, Engl. Pat. Nr. 1890 v. 8. Mai 1880 auf Erzeugung von Salmiak und anderen Ammoniaksalzen aus bituminösem Schiefer (Chem. Ind. **1881**, 198).

de la Martellière, Engl. Pat. 2963 und 2964 v. 1880: Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Gaswasser mit Hilfe von schwefelsaurer Tonerde.

E. Solvay und Semet, Franz. Pat. 139692 v. 14. Juni und 17. Nov. 1880, nebst Zusatz v. 4. April 1881; Engl. Pat. 4733 v. 17. Nov. 1880: Verbesserungen an Öfen zur trockenen Destillation von Steinkohle und anderen Brennstoffen. Engin. and Min. Journ. v. 7. Okt. 1899, S. 424.

F. X. Brosche in Prag, DRP. 14433 v. 9. Juli 1880, gewinnt Ammoniak aus der Melasseschlempe durch trockene Destillation (Chem. Ind. **1881**, 262).

Th. Richters, Franz. Pat. 137763 v. 12. Juli 1880: Gewinnung von Ammoniak während der trockenen Destillation organischer Substanzen mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf.

Jaroslawski, DRP. 13426 v. 29. Juli 1880, kondensiert die beim Kochen tierischer Abfälle entstehenden übelriechenden Dämpfe durch einen Wasserstrahlapparat (Chem. Ind. **1881**, 207; vgl. Körtings Streudüsen).

Th. Richters, DRP. 15206 v. 31. Juli 1880 gewinnt die kleine Menge Ammoniumcarbonat, welche sich in der Eisenhydroxydmasse ansammelt, die zum Gasreinigen gedient hat (Chem. Ind. **1881**, 358).

Young, Engl. Pat. 1578 v. 1880 auf Gewinnung von Ammoniak bei der Destillation von Kohlenschiefer (Shale).

Th. Richters, Engl. Pat. 2885 v. 1880; DRP. 13594 v. 18. Sept. 1880; Franz. Pat. 138786 v. 20. Sept. 1880: Darstellung von Kaliumeisencyanür, Ammoniak usw. aus stickstoffhaltigen Substanzen durch Destillation (Chem. Ind. **1881**, 154).

Marsh, Engl. Pat. 3201 v. 1880: Rührapparat, um Ammoniumsulfat und Kalk zu mischen.

Société an. des Produits chim. du Sud-Ouest, DRP. 13429, Destillationsapparat.

R. Rieth, Engl. Pat. 3218 v. 6. Aug. 1880, destilliert bituminöse Schiefer bei niedriger Temperatur (Chem. Ind. **1881**, 261).

Werdermann, Engl. Pat. 3664 v. 1880: Gewinnung von Ammoniak aus Blut.

Hubert Grouven, Engl. Pat. 5504 v. 1880; DRP. 17002 v. 9. Sept. 1880: Verfahren zur Überführung des Stickstoffs organischer Substanzen in Ammoniak zum Zweck der Stickstoffbestimmung oder der Ammoniakgewinnung. Auch Gewinnung von Ammoniumcarbonat durch Verbrennung von Kohle in Wasserdampf (Chem. Ind. **1881**, 81; **1882**, 81).

Richters und Hagen, DRP. 13594 v. 18. Sept. 1880 (75); 14210 v. 31. Okt. 1880, erhitzen stickstoff- oder ammoniakhaltige Abfallstoffe mit Kalk mittels eines Dampfstrahlapparates und fangen das Ammoniak in einem Gay-Lussac auf, der mit Schwefelsäure gespeist wird (Chem. Ind. **1881**, 223).

J. van Ruymbecke, Amer. Pat. 342237, beschrieb ein ganz ähnliches Verfahren, siehe 1886.

Storck und Strobel, Darstellung von Rhodanammonium und seine Anwendung in der Färberei. Dinglers J. 1880, **235**, 156.

Young, Engl. Pat. 1310 v. 1880; Franz. Pat. 138845 v. 24. Sept. 1880, will Ammoniak in Form von Ammonsulfat gewinnen, indem er Schwefelammon $(NH_4)_2S$, durch überhitzte Luft oxydiert. Vgl. Addie 1882.

Rube, Engelcke und Krause, DRP. 15570, Destillations-Kolonne mit trichterförmiger Verteilung.

G. A. Dick in London, Engl. Pat. 4098 v. 9. Okt. 1880: Ofen zur Darstellung von Koks und Gas in kontinuierlicher Arbeit. 1 sh. 2 d.

Anthony, Engl. Pat. 4433 v. 1880: Gewinnung von Ammoniak aus tierischen Abfällen aller Art.

Rousseau, Engl. Pat. 4908 v. 1880; Franz. Pat. v. 18. Aug. 1880: Gewinnung von Ammoniak aus Urin, mit Dephlegmierung über 60° C.

Fellner, DRP. 14204 v. 21. Okt. 1880 (12): **Drei kombinierte Kessel mit Schlangenrohren zum Abtreiben von Gasen aus Flüssigkeit in kontinuierlichem Betriebe.**

Ury de Günzburg und Tscherniac, **Franz. Pat. 140327 v. 24. Dez. 1880**: Synthese von Cyanüren.

Horadam, Die chemische Industrie auf der Düsseldorfer Ausstellung 1880, Berlin, S. 13.

Vibrans, DRP. 15513 v. 11. Januar 1881, gewinnt Ammoniak aus den Brüdendämpfen der Zuckerfabriken (Chem. Ind. **1881**, 358).

Vincent, DRP. 15751 v. 1880: Gewinnung von Ammoniak aus Schlempegasen.

Gesellschaft Azota, Engl. Pat. 5478 v. 1880; DRP. 17070 v. 16. Januar 1881 (75); Franz. Pat. 141749 v. 16. März 1881: Synthese von Ammoniak mit Hilfe von Cyanüren. Chem. Ind. **1882**, 111 mit Abb.

Vilerous, Franz. Pat. 140872 v. 2. Febr. 1881: Gewinnung von Ammoniak aus den Rückständen der Rübenzuckerfabriken.

E. Ernst in Halberstadt, DRP. 13871; 17869 v. 8. Febr. 1881 und 18549 v. 4. Aug. 1881: Ringofen zur Gewinnung von Ammoniak aus Melasseschlempe und Torf oder dgl. (Chem. Ind. **1882**, 197, 294).

Vorster und Grüneberg, DRP. 15446 v. 5. Febr. 1881 (12), zweiter Zusatz zu 5255 v. 1878; Franz. Pat. 141272 v. 21. Febr. 1881: Destillationsapparat für Ammoniak (Chem. Ind. **1882**, 305).

Leroy-Dupré, Franz. Pat. 141344 v. 24. Febr. 1881: Synthese von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft.

Kunath, DRP. 15255 v. 2. März 1881: Apparat zum Trennen des Ammoniakwassers vom Teer (Chem. Ind. **1881**, 411).

Die Badische Gesellschaft für Zuckerfabrikation (DRP. 15702), destilliert die eingetrocknete Schlempe mit Kali-Kalk.

Haring, Ehrenberg & Co. und Baswitz, DRP. 15751, lassen konzentrierte Schlempe in glühende Retorte einfließen, so daß sofortige Verdampfung stattfindet.

Ströhmer und Scholz, DRP. 13395 v. 18. Juni 1880; 16807 v. 2. Febr. 1881, gewinnen Ammoniak aus den Gasen der Koksöfen mit Hilfe eines Dampfstrahls und darauffolgender Kondensation (Chem. Ind. **1881**, 298 und **1882**, 129 mit Abb.).

D. Savalle, DRP. 16808 v. 6. März 1881 (6): Kolonnenapparat zur Destillation.

Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest, DRP. 18773 v. 1881, schreibt das lästige Schäumen der Flüssigkeit nach Zusatz der Kalkmilch der Bildung von Calciumcarbonat zu, und hofft dies zu vermeiden durch vorheriges Ansäuern der Flüssigkeit.

Bochon und Laurent, Franz. Pat. 142280 v. 13. April 1881: Fabrikation von flüssigem Ammoniak.

Bolton und Wanklyn, Franz. Pat. 142399 v. 19. April 1881; DRP. 16788 und 17386 v. 23. Juni 1881: Gewinnung von Ammoniak und Ammoniaksalzen aus Kohlengas und anderen Gasen mittels Superphosphat. Journ. Gasbel. **1881**, 282; Chem. Ind. **1882**, 161.

Th. Schloesing in Paris, Engl. Pat. 1820 v. 27. April 1881, will das Ammoniak aus Kloakenflüssigkeit in Form von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia abscheiden (Chem. Ind. **1882**, 161).

Fossier, Franz. Pat. 142956 v. 21. Mai 1881: Synthese von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft.

Pellet, Franz. Pat. 143009 v. 24. Mai 1881: Darstellung von trockenem Stickstoff.

H. Grouven, Engl. Pat. 5504 v. 1880: Gewinnung von Ammonsulfat aus Torf; Franz. Pat. 143031 v. 25. Mai 1881; DRP. 18051 v. 25. Okt. 1881: Überführung des Stickstoffs organischer Substanzen in Ammoniak (zur Stickstoffbestimmung oder zur Fabrikation von Ammoniaksalzen). Chem. Ind. **1882**, 322.

Glenck, Verwendung von Rhodanammonium in der Färberei. Dinglers J. 1881, **241**, 399.

R. Lederer und Gintl, DRP. 17874 v. 1881, calcinieren Schlempe in einer mechanischen Retorte.

G. Wunder, DRP. 17411 v. 14. Juni 1881 (75): benutzt das alte Zweikesselsystem zur Destillation (Chem. Ind. **1882**, 152).

Chateau beschreibt einen Apparat, um die aus den Sättigungsgefäßen entweichenden Dämpfe geruchlos zu machen. Bull. Soc. Chim. 1881, **36**, 195.

Eichelbrenner, Franz. Pat. 144098 v. 25. Juli 1881: Gewinnung von Ammonsulfat aus Gaswasser.

F. Twinch, Engl. Pat. 3712 v. 25. Aug. 1881, im Anschluß an das Verfahren der Gesellschaft Azote, 1880 und 1881 (Chem. Ind. **1882**, 322).

G. S. Johnson und Wright haben Untersuchungen über die Synthese des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff bei Gegenwart von glühendem Platinschwamm angestellt. Chem. News **1881**, 43, 42, 244, 288; Chem. Ind. **1881**, 91, 265, 389; J. chem. Soc. 1881, 57; Ber. chem. Ges. **1881**, 14, 2415. Warington schlug vor, den Gasen Chlorwasserstoffgas beizumischen, um mehr Ammoniak in Form von Salmiak zu erhalten. Vgl. Baker, 1883: Williams und Ramsay, 1886.

J. Gerold und Vacherot, DRP. 21821, Transportabler Kessel mit innerer direkter Feuerung zur Destillation von Gaswasser.

W. H. Mariott, Engl. Pat. 4369 v. 7. Okt. 1881: gewinnt Ammoniak aus Wolle, Haar, Leder oder dgl. durch Erhitzen in Wasserdampf und sauerstofffreier Luft (Chem. Ind. **1882**, 322). Vgl. L. Mond, 1889.

Kuentz und Guénantin, Franz. Pat. 145749 v. 10. Nov. 1881 mit Zusatz v. 1. März 1882: Apparat zur Absorption von Ammoniak und zur Darstellung von Ammoniaksalzen.

J. Hampel in Dresden, DRP. 27208 v. 13. Nov. 1881 (6), Zusatz zu 3537: Destillierkolonne mit kontinuierlichem Betrieb.

G. Chapman, Engl. Pat. 5523 v. 17. Dez. 1881: gewinnt Ammoniak aus Hochofengasen (Chem. Ind. **1883**, 10).

V. Alder, DRP. 18945 v. 22. Dez. 1881 (12); 24334 v. 30. Nov. 1882 (12) und 32334 v. 1884; auf Darstellung der Cyanüre der Alkalien und alkalischen Erden aus dem Stickstoff der Luft. (Vgl. Possow und Boissière, 1843; Wagner, 1856; Basset, 1863; Solvay, 1875 und J. Young, 1878; Alder, 1880.)

A. Mac Dougall, Engl. Pat. 202 v. 14. Januar 1882: Behandlung von Gaswasser, gefaultem Urin usw. (Chem. Ind. **1883**, 46).

Ludwig Mond, Engl. Pat. 433 v. 28. Januar 1882: Gewinnung von Ammoniak. Franz. Pat. 147105 v. 28. Januar 1882; DRP. 21175 v. 31. Januar 1882 (75): Gewinnung von Cyan und Ammoniak (Chem. Ind. **1882**, 348; **1883**, 131 mit Abb.).

G. Neilson, Engl. Pat. 440 v. 1882: Gewinnung von Ammoniak aus Ofengasen.

J. & J. Addie, Engl. Pat. 829 v. 21. Febr. 1882: Gewinnung von Ammoniak aus Ofengasen. Ferner 4758 v. 1882 und Franz. Pat. v. 1883. Chem. Ind. **1883**, 53. Vgl. Young 1880.

A. Hüssener, Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte. Zeitschr. Ver. d. Ing. **1882**, 254. Siehe auch 1883.

Dempster, Engl. Pat. 921 v. 1882: Fabrikation von Ammoniumsulfat.

W. Young und Beilby, Engl. Pat. 1377 v. 21. März 1882 und 5084 v. 1882: Erzeugung von Ammoniak und Ammoniakverbindungen aus Schiefer, Kohle oder Koks mit Wasserdampf (Chem. Ind. **1883**, 73).

Spence, Engl. Pat. 1494 v. 1882: Behandlung der Gase, die aus Gaswasser während der Verarbeitung auf Ammoniaksalze entweichen.

C. H. Schneider, DRP. 21252 v. 31. Mai 1882: Destillationsapparat zur Gewinnung von Ammoniak (Chem. Ind. **1883**, 159). Weiteres 1884.

Carl Weigel, DRP. 20683 v. 8. Juni 1882: Destillationskolonne mit Dephlegmator für Alkohol und Ammoniak (Chem. Ind. **1883**, 161).

Gesellschaft Azote, Franz. Pat. 149441 v. 8. Juni 1882: Gewinnung von Ammoniak durch Cyanüre, in sehr ausführlicher Beschreibung.

Bolton und Wanklyn, Engl. Pat. 2709 v. 9. Juni 1882: Behandlung von Koks- oder Hochofengasen zur Erzeugung von Ammoniaksalzen (Chem. Ind. **1883**, 159).

Bunte hat praktische Versuche mit diesem Verfahren beschrieben (Dinglers Journ. **1882**, **245**, 40).

H. Bower, Engl. Pat. 2918 v. 20. Juni 1882; Franz. Pat. 149674 v. 20. Juni 1882: Gewinnung von Ammoniak und Ferrocyanür aus Gasreinigungsmasse und Abwässern der Destillation. Chem. Ind. **1883**, 201.

J. Gareis, DRP. 21707 v. 17. Febr. 1882; Engl. Pat. 3164 v. 1882: Destillationsapparat mit direkter Feuerung (Chem. Ind. **1883**, 234).

Gerold und Vacherot, DRP. 21821 v. 2. Juli 1882, transportabler Destillationsapparat für Gaswasser.

Coates, Engl. Pat. 3214 v. 1882; Franz. Pat. 150027 v. 8. Juli 1882: Darstellung von Ammoniumsulfat.

Aubertin, Franz. Pat. 149911 v. 3. Juli 1882: Behandlung von Gaswasser.

Rickmann und Thompson, Engl. Pat. 3305 v. 12. Juli 1882; Franz. Pat. 151214 v. 21. Sept. 1882: Fabrikation von Ammoniaksalzen aus Fäkalien (Chem. Ind. **1883**, 237).

Engler und Bader, Franz. Pat. 150267 v. 24. Juli 1882: Darstellung von Kaliumeisencyanür.

Basset, Franz. Pat. 150547 v. 9. Aug. 1882: Darstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft.

Alfred Feldmann, DRP. 21708 v. 12. März 1882; Engl. Pat. 3643 v. 1. Aug. 1882: Destillationsapparat (Chem. Ind. **1883**, 233). Siehe auch 1884.

Lyon Playfair und Urquhart, Engl. Pat. 3977 v. 19. Aug. 1882: Fabrikation von Ammoniaksalzen aus bituminösem Schiefer (Chem. Ind. **1883**, 260).

Castner, Engl. Pat. 4057 v. 24. Aug. 1882; Franz. Pat. 150957 v. 5. Sept. 1882: Fabrikation von Beinschwarz und Ammoniak (Chem. Ind. **1883**, 159).

Forbes, Engl. Pat. 4214 v. 1882: Darstellung von Ammoniaksalzen.

H. Steffens, DRP. 23594 und 24549, will das Ammoniak aus dem Alkohol gewinnen, welcher aus gewissen Schlempen abdestilliert wird.

C. Claus, Engl. Pat. 4644 v. 1882: Gewinnung von Ammoniak.
Verwertung der Nebenprodukte der Gasbereitung. J. Gasbel. 1882, 628.
Martin, Franz. Pat. 151014 v. 11. Sept. 1882: Benutzung von Gaswasser und Urin
)arstellung von Schwefelblei.
Knublauch, Wertbestimmung des Reinigungsmaterials zur Entfernung des Schwefel-
:rstoffs aus dem Leuchtgase. J. Gasbel. 1882, 806.
J. Addie, Engl. Pat. 4758 v. 1882: Gewinnung von Ammoniak aus Ofengasen. Franz.
154644 v. 3. April 1883, nebst Zusatz v. 14. Dez. 1883.
Neilson und Thomsen, Engl. Pat. 4769 v. 1882: Gewinnung von Ammoniak aus
:haltigen Materialien.
Young und Beilby, Engl. Pat. 5084 v. 1882; Franz. Pat. 151215 v. 21. Sept. 1882:
nnung von Ammoniak aus Steinkohle und anderen kohlehaltigen Materialien. Zeitschr.
w. Chem. 1898, 264.
Hornig, Engl. Pat. 5159 v. 1882: Gewinnung von Ammoniak aus Koksöfen.
G. R. Hislop, Engl. Pat. 5252 v. 1882: Gewinnung von Ammoniak aus bituminösem
:fer, ähnlich wie Beilby 1882—1884.
Queylar, Franz. Pat. 151993 v. 9. Nov. 1882: Methoden um Ammoniak zu gewinnen.
W. J. Cooper, Engl. Pat. 5713 v. 1882, setzte der Kohle vor der Destillation Kalk
m die Ammoniakausbeute zu erhöhen. (Vgl. Wanklyn, Schilling und Knublauch,
n. Soc. Chem. Ind. 1883, 438; 1884, 12).
F. Lorenz, Engl. Pat. 6008 v. 1882; DRP. 26638 und 26976 v. 18. Nov. 1882: Ge-
ung von Ammoniak aus Gasen durch Auswaschen (Chem. Ind. 1884, 226).

J. H. Smith wies nach, daß die älteren Tabellen über die spezifischen Gewichte der
)oniaklösungen von Ure, Dalton, Davy, Wachsmuth und Carius ungenau sind.
n. Ind. 1883, 2.
G. Lunge, Über die spezifischen Gewichte der Lösungen von Ammoniak und kohlen-
:m Ammoniak (Chem. Ind. 1883, 2). Er führt darin die Untersuchungen von J. H. Smith
die älteren Ammoniaktabellen von Carius, Wachsmuth, Otto, Ure, Dalton und
'y an. Diese Tabelle wurde nach der Analyse mit einem Gemisch aus Ammonium-
rbonat und Ammoniumcarbaminat aufgestellt.
H. B. Baker beschrieb in der British Association 1883, S. 467 die direkte Vereinigung
Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak. Chem. News 1883, 48, 187.
H. Neumeyer in Nürnberg, DRP. 24511 v. 9. Januar 1883 (75): Absorption von
)oniak aus Gasgemischen, mit Abbildung. Heiße Schwefelsäure wird gegen die Wan-
:en eines Bleiturmes gespritzt, um dem Ammoniak eine große Oberfläche zur Absorption
)ieten. Der Turm steht unten in Verbindung mit einigen Gefäßen mit Heizschlangen.
ischt. (Chem. Ind. 1884, 44.) Vgl. auch Chem. Ind. 1885, 10.
Steffens, DRP. 23594 v. 13. Januar 1883 und 24549 v. 5. April 1883: Wiederge-
ung des Ammoniaks aus Melasse (Chem. Ind. 1883, 321 und 337).
C. Claus, DRP. 23763 v. 30. Januar 1883: Reinigung von Leuchtgas mittels Ammoniakgas.
J. H. Long fand, daß man beim Titrieren von Ammoniaksalzen Phenolphtaleïn nicht
ndikator brauchen kann. (Gut sind Methylorange oder Cochenille.) Amer. Chem. J.
, 84; F. J. 1889, 998. (Vgl. 1887.)
Julien, Franz. Pat. 153988 v. 28. Febr. 1883: Fabrikation von Ammoniak aus Stick-
und Wasserstoff.
de Grousilliers in Berlin, DRP. 24600 v. 1. März 1883 (12): Apparat zur Absorp-
von Gasen durch Flüssigkeiten.
A. Feldmann, Über seinen Apparat zur Verarbeitung des Gaswassers. J. Gasbel.
, 182 und 768.
Lawrence in London, DRP. 27135 v. 3. März 1883 (6): Kombinierter Destillier-
rat und Kondensationskühler aus Wellblech. DRP. 28200 v. 3. März 1883, betrifft Ver-
ungen darin.
Verwertung von Ammoniakwasser. J. Gasbel. 1883, 323.
Queylar, Franz. Pat. 154206 v. 9. März 1883: Eindampfapparat, um Ammoniak aus
ıkenwässern zu gewinnen (Zusatz zu 151993 von 1882).
Scheurer-Kestner, Untersuchungen über das Verfahren von Young und Beilby
1882 (Compt. rend. 1883, 97, 179).
W. Foster, Untersuchungen über das Verfahren von Young und Beilby von 1882
den Verbleib des Stickstoffs bei der Destillation von Steinkohle (Proceedings Inst. Civil
ineers 1883, 77, T. 3; Journ. Chem. Soc. 1883, 43, 105).
James Young, DRP. 27034 v. 11. April 1883 (75): Gewinnung von Ammoniak aus
Abwässern der Zuckerfabriken (Chem. Ind. 1884, 355).
Vorster und Grüneberg, DRP. 21837 und 25466 v. 11. Mai 1883: Benutzen
)rienerde oder andere poröse Körper, die mit Schwefelsäure getränkt sind, zur Absorp-
des Ammoniaks aus Gasen (Chem. Ind. 1884, 49).

J. C. Bell, Bestimmung des Ammoniaks in gebrauchter Gasreinigungsmasse. J. Soc. Chem. Ind. **1883**, 110.

W. J. Cooper, Engl. Pat. 2669 v. 29. Mai 1883, will das Gaswasser mit Wasser verdünnen, um weniger Ammoniak durch Verdunstung zu verlieren (Chem. Ind. **1884**, 288).

E. Theisen in Lindenau, DRP. 26548 v. 6. Juni 1883 (6), Zusatz zu 23330: Apparat zur Destillation von Flüssigkeiten und zur Kondensation von Dämpfen.

P. Spence, Verarbeitung der Abgase der Ammoniakfabrikation. J. Gasbel. **1883**, 657.

P. Seidler, DRP. 26633 v. 9. Aug. 1883 (75), wollte Ammoncarbonat herstellen durch Destillation von Gaswasser über Kalkstein oder Dolomit. Das Destillat wurde mit Kohlensäure behandelt (Dinglers Journ. 1884, **252**, 476).

J. Duncan, DRP. 27148 und 28436; Franz. Pat. 156601 v. 18. Juli 1883 und 150020 v. 19. Juli 1883: behandelt Spüljauche mit Kalk und Dampf unter 30° C.

Buhl und Keller, DRP. 27671: mischen die Fäkalien mit Chlorcalcium oder Manganchlorür und destillieren das Ammoniak ab. Ebenso C. H. Schneider, DRP. 32890.

F. Fischer, Entwicklungsgeschichte der Koksöfen (Dinglers Journ. 1883, **248**, 249; **250**, 456, 521).

Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte. J. Gasbel. **1883**, 120.

Knublauch, Angaben über den Stickstoffgehalt einiger Steinkohlensorten und über das Ausbringen von Ammoniak. J. Gasbel. **1883**, 440.

J. A. Wanklyn besprach den Kalkzusatz zur Steinkohle nach Cooper 1882, um die Ausbeute an Ammoniak zu erhöhen. J. Soc. Chem. Ind. **1883**, 438; **1884**, 12.

A. Hüssner, Über Koksöfen (Stahl und Eisen **1883**, 397).

Ch. Demant, Über Koksöfen (Rev. univ. Mines, **13**, 593; W. J. **1883**, 1220).

H. Kunheim und H. Zimmermann, Franz. Pat. 156416 v. 5. Juli 1883; DRP. 26884 v. 10. Sept. 1883: Gewinnung von Ferrocyanüren aus alter Gasreinigungsmasse.

S. Marasse, DRP. 28137 v. 23. Nov. 1883: Verarbeitung der gebrauchten Gasreinigungsmasse auf Rhodansalze.

Märker, Die giftigen Wirkungen des Rhodanammoniums auf den Pflanzenwuchs. Zentralbl. Agrikult.-Chem. **1883**, 497.

E. Wollny, Düngungsversuche mit Rohammoniak-Superphosphaten. Landw. Vers. 1883, November.

L. Q. Brin und A. Brin in Paris, Engl. Pat. 3089 v. 21. Juni 1883; DRP. 15298; Franz. Pat. 156527 v. 12. Juli 1883: Fabrikation von Ammoniak. Wollen Baryt-Koks auf 1470° Fahr. erhitzen und Luft darüber leiten, um Baryumcyanür zu bilden; aus diesem soll durch Wasserdampf bei 570° Fahr. Ammoniak gewonnen werden (Journ. Soc. Chem. Ind. **1884**, 173. Chem. Ind. **1884**, 288).

J. H. Cox teilt zahlreiche Analysen von Gaswässern mit. J. of Gaslighting, Report of the Meeting in Leeds, 6. Okt. 1883.

J. Hepworth, Untersuchungen über die Destillation von Ammoniakwässern. Journ. of Gaslighting, Okt. 1883.

S. Dyson beschrieb sein Verfahren zur vollständigen Analyse von Gaswasser. J. Soc. Chem. Ind. **1883**, 229; Lunge-Köhler, Ammoniak **1900**, 94.

G. E. Davis wollte das Ammoniak aus Hochofengasen gewinnen. J. Soc. Chem. Ind. **1883**, 511.

A. Wilson und Tatlock haben Untersuchungen über das Verfahren von Addie von 1882 angestellt (Journ. Soc. Chem. Ind. **1883**, 458).

Ludwig Mond, Engl. Pat. 3821 v. 4. Aug. 1883 (vergriffen); 3923 v. 13. Aug. 1883 und 8973 v. 25. Juli 1885: Ofen zum Verkoken von Steinkohle bei niedriger Temperatur mit Wasserdampf (Chem. Ind. **1886**, 189). Die Zusammensetzung seines Generatorgases im 23. Annual Report on Alkaliworks etc. 1886.

L. Mond, Neuerungen in der Darstellung von Cyanverbindungen und des Ammoniaks. J. Gasbel. **1883**, 663.

Brison, Franz. Pat. 156923 v. 8. Aug. 1883: Apparat zur Destillation von Urin und anderen stickstoffhaltigen Materialien.

G. de Vigne, DRP. 27297 v. 31. Aug. 1883; Franz. Pat. 157321 v. 31. Aug. 1883: Fabrikation von Cyanoferrüren.

Hipp und Grüneberg, Franz. Pat. 157459 v. 8. Sept. 1883: Verwertung alter Gasreinigungsmasse.

Simon und Smith, Engl. Pat. 4871 v. 13. Okt. 1883: Gewinnung von Ammoniak bei der Bereitung von Koks oder Gas mit Dampf (Chem. Ind. **1884**, 342).

Chapman, Engl. Pat. 4941 v. 1883: Trennung des Ammoniaks von Gasen.

T. B. Fogarty, Engl. Pat. 5361 v. 1883: Fabrikation von Ammoniak aus Luft, Dampf, Kohle und Alkali (S. 1887).

Servet, Franz. Pat. 157953 v. 10. Okt. 1883: Gewinnung von Ammoniak und Ammoniakverbindungen.

Rob. Tervet, Engl. Pat. 1842 v. 1883; DRP. 27200 v. 10. Okt. 1883 (75): Ge-

ıg von Ammoniak aus Kohlenschiefer (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, 445; Chem. Ind. 125, 200.
Lorraine Industrielle, Franz. Pat. 157872 v. 11. Okt. 1883: Billige Herstellung mmoniak durch Verbrennung von Kohle und aus Endgasen.
. Mond, DRP. 28063 v. 7. Nov. 1883 (75), stellt Ammonsulfat dar durch Zersetzung hlorammonium mit Schwefelsäure, um gleichzeitig Salzsäure zu gewinnen (Chem. Ind. 252).
Lair, Franz. Pat. 158563 v. 15. Nov. 1883: Fabrikation von kohlensaurem Ammoniak.
Mallet und Pagniez, Franz. Pat. 158842 v. 28. Nov. 1883: Destillationskolonne für niaklösungen mit flach konischen Trichtern und Überlauftellern. Mit Zusätzen v. 1. März 14. Mai 1884; 17. Okt. 1884.
F. C. Glaser, Engl. Pat. 5761 v. 1883; Franz. Pat. 159238 v. 18. Dez. 1883; fabriziert niumcarbonat, indem er fixe Ammoniaksalze mit Natriumbicarbonat und Soda erhitzt.
H. Wellstein, Franz. Pat. 159275 v. 19. Dez. 1883; DRP. 28762 v. 21. Dez. 1883 (75): ıt zur Abscheidung des Ammoniaks aus Gasgemischen durch aufspritzende Schwefelsäure . Ind. 1885, 10). Vgl. auch Chem. Ind. 1884, 44.
Johnstone, Über die Zersetzung von Ammoniakgas durch Hitze (Chem. News, Dez. 1883).
Kjeldahl, Methode der Stickstoffbestimmung (Zeitschr. analyt. Chem. 1883, 22, 366).
G. Lunge und Lunge und Smith haben die Reduktion der Salpetersäure durch ium und Zink oder durch Zink und Eisen, oder auch durch Eisen allein, oder durch felnatrium bei Gegenwart von Ätzalkalien zu Ammoniak untersucht (Chem. Ind. 1883, 317; 302 und 317; Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, 287. Vgl. auch Kjeldahl, 1888); ratt-Stohmann, 4. Aufl. I, 880.

Osenbrück, DRP. 29765 v. 4. Januar 1884: Apparat zum Trennen von Ammoniak- vom Öl (Chem. Ind. 1885, 92).
Kunath und Blum, Betriebsergebnisse der Grünebergschen Destillationsapparate s J. 1884, 311).
Ammoniakgewinnung. J. Gasbel. 1884, 105.
G. Lunge hat gezeigt, daß Salmiak in der Destillation gleich vollständig durch Natron, oder Magnesia zersetzt wird. Dinglers J. 1884, 251, 36.
Pfannenschmidt verarbeitet Gaswasser und Gasreinigungsmasse, in der er Ammonium- sich anreichern läßt (Journ. f. Gasbeleucht. 1884, 266).
H. Grüneberg, Über die Ammoniakproduktion in den Kokereien und deren Einfluß n Preis des schwefelsauren Ammoniaks. Chem. Ind. 1884, 186.
Hanson, Engl. Pat. 16. v. 1884: Gewinnung von Ammoniak aus Kohlengas.
Dr. Burghardt in Manchester, DRP. 29155 v. 24. Januar 1884 (12): Zusammengesetzte nsatoren mit siebartigen Zwischenböden.
Martin, Engl. Pat. 961 v. 1884: Fabrikation von Ammoniumphosphat und Ammo- hosphit.
Ludwig Mond, Franz. Pat. 160280 v. 12. Febr. 1884: Gewinnung von Ammoniak 'eer aus Kohlen.
Ramsay und Young, Über die Zersetzung von Ammoniakgas durch Hitze (Journ. Soc. 1884, Band 45, S. 88).
C. Salzmann in Leipzig, DRP. 29057 v. 22. Febr. 1884 (6): Destillierkolonne.
Cl. Winkler wies nach, daß in den verbrauchten Steinkohlen 100mal soviel Stickstoff ten ist, als in dem zu Düngzwecken verbrauchten Chilesalpeter. Jahrbuch f. Berg- und ıwesen in Sachsen 1884; J. Gasbel. 1884, 337.
Cl. A. Winkler, Über die Frage der Gewinnung von Ammoniak aus den Gasen der ifen, und über den Verbrauch von Chilesalpeter zu Düngzwecken. Jahrb. Berg- und ıw. in Sachsen 1884; Chemiker-Zeitg. 1884, 691; Chem. Ind. 1884, 225.
H. Ost gab an, daß man das Pyridin im Ammoniak durch den Geruch erkennen kann. ır. analyt. Chem. 1884, 23, 59.
Über Analyse des Gaswassers. J. Gasbel. 1884, 688.
J. W. Pratt, Schnelle Bestimmung von fixem Ammoniak. Chem.-Ztg. 1884, 1707.
Blaufus-Weiss in Montpellier, DRP. 29720 v. 2. April 1884 (6): Kombinierter lier- und Kondensationsapparat.
T. Heskin, Engl. Pat. 2491 v. 1884: Fabrikation von Salmiak aus borsaurem Ammo- ınd Kochsalz.
F. Fischer, Entwicklungsgeschichte der Koksöfen (Dinglers Journ. 1884, 252, 253, 353, 373).
P. A. Mallet und T. A. Pagniez, Engl. Pat. 3452 v. 1884; Franz. Pat. 165093 v. kt. 1884; DRP. 31003 (6): Destillationskolonne mit Rührschaft und derart schräg ge- n Kratzern in jedem Fach, daß der Schlamm abwechselnd vom Zentrum nach der ıerie, und von dieser nach dem Zentrum geschoben wird (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, Weitere Verbesserungen 1888.

Seidler, Engl. Pat. 3968 v. 1884: Fabrikation von kohlensaurem und doppeltkohlensaurem Ammoniak aus Gaswasser. Siehe 1882. Dinglers J. 1884, **252**, 476.

Dupré, Über Verarbeitung von Nebenprodukten der Leuchtgas-Fabrikation. J. Gasbel. **1884**, 884.

Scott, Engl. Pat. 4516 v. 1884: Behandlung der Abgase von der Fabrikation von Ammonsulfat und Salmiak.

Hipp und Grüneberg, Engl. Pat 5357 v. 1884: Gewinnung von Ammoniak durch Destillation unwirksam gewordener Gasreinigungsmasse mit Kalk.

W. A. Meadows, Engl. Pat. 5520 v. 1884 und 7526 v. 1884: Fabrikation von Ammoniumsulfat (Teerzusatz).

Fales, Amerik. Pat. 318927 auch Teerzusatz.

F. C. Glaser, Engl. Pat. 5761 v. 1884, will kohlensaures Ammoniak darstellen durch Erhitzen von Ammoniaksalzen mit Soda und Natriumbicarbonat.

C. Hills, Engl. Pat. 5874 v. 1884, erhitzt das in einem Koksturm herabrieselnde Gaswasser im unteren Teile, wodurch das Gaswasser im oberen Teile konzentriert wird (Vgl. Chem. Ind. **1879**, 310).

Soc. an. Lorraine Industrielle, Engl. Pat. 5898 v. 1884: Ammoniakhaltige Ofengase in Chlorcalciumlösung und in Schwefelsäure waschen. Vgl. 1865.

G. Chapman, Engl. Pat. 6406 v. 1884: Gewinnung von Ammoniak aus Ofengasen durch rotierende Scheiben, die in Schwefelsäure eintauchen (Vgl. 1881).

A. P. Price, Engl. Pat 6983 v. 1884, wendet Sulfate und Phosphate zur Absorption des Ammoniaks aus Leuchtgas an.

König, Engl. Pat. 8034 v. 1884: Destillationskolonne, die mit inertem Material gefüllt ist, und Schlangenrohren.

Kelly und Weigel, Engl. Pat. 8680 v. 1884: Fabrikation von Ammoniumsulfat und Nebenprodukten. Sie zersetzen das durch Abkühlung aus Kieserit und Kochsalz gewonnene Glaubersalz durch Ammoniak und Kohlensäure und gewinnen Natriumbicarbonat und Soda, und aus der Mutterlauge Ammonsulfat.

Brin, Engl. Pat. 9655 v. 1884: Fabrikation von Ammoniak und Ammoniakverbindungen.

Main und Galbraith, Engl. Pat. 10448 v. 1884: Abscheidung des Ammoniaks aus Gasgemischen; etwas anders als Addie 1882.

A. Dempster, Engl. Pat. 10790 v. 1884: Benutzt das heiße Hochofengas zum Betrieb von Ammoniak-Destillationsapparaten.

A. Dempster, Engl. Pat. 11250 v. 1884: Gewinnt das Ammoniak aus Hochofengasen durch Kondensation.

Gebrüder Körting haben eine Einrichtung konstruiert, um Gase durch verstäubtes Wasser zu waschen. Dinglers J. 1884, **254**, 260.

C. H. Schneider, DRP. 27671 und 32890 v. 21. Okt. 1884: Gewinnung des Ammoniaks und der Phosphorsäure aus Fäkalien (Chem. Ind. **1885**, 396). Vgl. Buhl u. Keller, 1883.

Cl. Brison, Engl. Pat. 11449 v. 1884; DRP. 34030 v. 28. Nov. 1884: Kontinuierlich wirkender Destillierapparat für ammoniakhaltige Flüssigkeiten. Chem. Ind. **1886**, 115.

A. Feldmann, DRP. 31237 v. 28. Aug. 1884; Franz. Pat. 163979 v. 27. Aug. 1884: Apparat zur Destillation und Konzentration von Ammoniaklösungen.

A. Feldmann, Engl. Pat. 11711 v. 1884: Will den Niederschlag, der beim Vermischen von Gaswasser mit Kalkmilch entsteht, abfiltrieren, und dann erst die Destillation fortsetzen (Chem. Ind. **1885**, 176). Weiteres 1891.

E. A. Mebus und Decastro, Amerik. Pat. 301383 v. 1. Juli 1884; DRP. 31668 v. 2. Juli 1884, benutzen Ammoniumcarbonat zur Darstellung von Strontiumcarbonat (Chem. Ind. **1884**, 287; **1885**, 247).

H. Grouvens Erben, DRP. 34086 v. 12. Aug. 1884, wollen den bisher benutzten Gyps durch Coelestin ersetzen, um Ammoncarbonat in Ammonsulfat überzuführen (Chem. Ind. **1886**, 51).

Beilby, Ausführliche Beschreibung seines Verfahrens (Young und Beilby, 1882 im Journ. Soc. Chem. Ind. **1884**, 216; **1885**, 220 und 472.

Watson und Smith, Über Koksöfen (Journ. Iron. et Steel Inst. 1884; J. Chem. Soc. 1884, **45**, 144; Journ. Soc. Chem. Ind. **1884**. 605).

C. Otto, Über Koksöfen und Gewinnung von Nebenprodukten (Stahl u. Eisen **1884**, 396).

Daw, Engl. Pat. 11840 v. 1884: Behandlung des Urins, um das Ammoniak am Entweichen zu hindern.

Arrol und Meikle, Engl. Pat. 12174 v. 1884: Fabrikation von Ammoniaksalzen (Saturator).

Cox, Engl. Pat. 12345 v. 1884: Gewinnung von Ammoniak beim Sammeln, Reinigen und Desinfizieren von Kloakeninhalt.

Hempel und Sternberg, DRP. 33936 v. 21. Nov. 1884: Darstellung von Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse.

fac Dougall, Engl. Pat. 15496 v. 25. Nov. 1884: Fabrikation von Ammoniaksalzen uchtgas mittels sauren schwefligsauren Ammoniaks (Chem. Ind. 1885, 141).
. Hochmuth in Dresden, DRP. 32415 v. 25. Nov. 1884 (6): Horizontaler Gegen- Erhitzungs- und Kühlapparat für alle Flüssigkeiten. Gelöscht.
. Tomsen und D. Tommasi nehmen in wässerigen Ammoniaklösungen nicht Ammo- droxyd $H(NH_4)O$, sondern Ammoniak (NH_3) an (Chem. Zentralbl. 1884, 15, 418).
. Tribbensen in Berlin, DRP. 32335 v. 23. Dez. 1884: Zuflußregulierungen für ıtionsapparate (Blasen). (Chem. Ind. 1885, 64.)
. Theisen in Leipzig, DRP. 32654 v. 31. Dez. 1884 (6) und 37534 v. 26. Juli 1885: ıungs- und Kühlapparate.

ırüneberg und Blum, DRP. 33320 v. 11. Febr. 1885 (75), Destillationsapparat zur lung konzentrierter Ammoniaklösungen. Chem. Ind. 1886, 13. Besser als in der chrift in Lunge, Steinkohlenindustrie 1888, S. 566, 568 und 590 abgebildet. Auch nge-Köhler, Ammoniak 1900, 18, nach der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau- gesellschaft in Berlin.
ılfred Feldmann macht Mitteilungen über den Betrieb seines Apparates von 1882 84. Journ. f. Gasbel. 1885, 768.
. L. Teed wollte Ammoncarbonat gewinnen, indem er Salmiaklösung über Kalkstein ließ und durch Dampf erhitzte. Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 709; Chem. Ind. 1886, Bezieht sich auf J. Young 1872 und Seidler 1882 und 1884.
r. Rath in Neuhaldensleben, DRP. 34117 v. 20. Febr. 1885 (6): Dephlegmationsapparat.
lerlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft, Engl. Pat. 2578 Febr. 1885: Apparat zur Destillation von Ammoniakwässern und zur Behandlung der niakdämpfe.
Vright, Engl. Pat. 3326 v. 14. März 1885: Fabrikation von Salmiak.
V. Jones, Tar and Ammonia from Blast furnace. Engineering 1885, 387 und 409.
leilson und Snodgrass, Engl. Pat. 4902 v. 21. April 1885: Gewinnung von Ammo- ei der Destillation kohlehaltiger Materialien, ähnlich wie bei Tervet 1883 (Chem. 86, 188).
L. Bunte bespricht die Stickstoffpreise im Ammoniumsulfat und im Chilesalpeter mit cht auf die Düngewirkung beider Formen. J. Gasbel. 1885, 774.
'etri, Engl. Pat. 4984 v. 22. April 1885: Gewinnung von Ammoniak aus Kloakeninhalt.
:roll, Engl. Pat. 5064 v. 23. April 1885: Fabrikation von Chlorammonium.
'. Wächtler, DRP. 34393 v. 26. April 1885, wollte Ammoncarbonat gewinnen, indem n Strahl von Gaswasser auf rotglühenden Kalkstein blies. Chem. Ind. 1886, 141.
. J. Chance, Engl. Pat. 5919 v. 14. Mai 1885: Erzeugung von Ammoniumnitrat aus nitrat im Ammoniaksodaprozeß. Vgl. 1875 und 1877. Chem. Ind. 1886, 211: 1897, 502.
. French, Engl. Pat. 5945 v. 14. Mai 1885: Gewinnung von Salmiak durch Erhitzen etallchloriden mit Steinkohle und Wasserdampf (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 735).
)tto N. Witt, DRP. 34395 v. 22. Mai 1885 (75): Zersetzung von Chlorammonium Phosphorsäure (Chem. Ind. 1886, 113; Dinglers Journ. 1887, 267, 424; Chem. Ind. 154).
'avier, Engl. Pat. 6545 v. 29. Mai 1885: Darstellung v. Ammoniumnitrat aus Natriumnitrat.
'rauenkron und Strack, DRP. 32691 v. 5. Juni 1885, Gewinnung von Ammoniak hlenschlamm und Weißkalk mittels Koksofengasen. Chem. Ind. 1886, 14.
:l. Brison, DRP. 34030, liegende Destillationsretorten.
'arnell und Simpson, DRP. 35122 v. 5. Juni 1885: Wollen Sodarückstände des e-Prozesses mit Chlorammonium behandeln, und aus dem dadurch dargestellten Schwefel- ium das Ammoniak gewinnen.
:ohrmann und Hiller, DRP. 34389 v. 7. Juni 1885 und 37593 v. 18. April 1886: ienwascher zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten (Chem. Ind. 1887, 529).
.udwig Mond, Engl. Pat. 8973 v. 25. Juli 1885: Gewinnung von Ammoniak aus nnungsgasen (vgl. 1883. — Chem. Ind. 1886, 189).
:eitmair und Stutzer, Stickstoffbestimmung. Chem.-Ztg. 1885, 1357.
:. Lunge und Rohrmann in Zürich und Krauschwitz, DRP. 35126 v. 4. Aug. 1885 625 v. 5. Juni 1886 (12); Franz. Pat. 170897 v. 29. Aug. 1885: Apparat zur Ein- g von Gasen auf Flüssigkeiten durch Oberflächen-Kondensation, mit Zeichnung.
ılfred Nobel, DRP. 36872 v. 4. Aug. 1885, wollte außer anderen Nitraten auch iumnitrat zur Herstellung eines gefahrlosen Sprengstoffs benutzen. Chem. Ind. 1886, 362.
'échiney & Co., Engl. Pat. 9227 v. 11. Aug. 1885 und 9831 v. 19. Aug. 1885: Zersetzung lorammoniumlaugen durch Magnesia statt durch Kalk. J. Soc. Chem. Ind. 1886, 483.
'. G. Holmes, Ein bequemer Apparat zur Bestimmung des Ammoniaks durch Destilla- Chem.-Ztg. 1885, 1500.
:. Blattner, Versuche über die Zersetzung von schwefelsaurem Ammoniak mittels n ulfat. Chem.-Ztg. 1885, 1659.

Hannay, Engl. Pat. 10804 v. 12. Sept. 1885: Gewinnung von Ammoniak und Salmiak.

Fehlen, Engl. Pat. 12265 v. 14. Okt. 1885: Fabrikation von Ammoniumphosphat.

Th. Schmidtborn und Jarves, Amerik. Pat. 330155; Engl. Pat. 12745 v. 23. Okt. 1885: Fabrikation von Salmiak und Kaliumsulfat aus Ammonsulfat und Chlorkalium (Chem.-Ztg. **1886**, 1499).

G. André, Über Ammoniumzinksulfate. Chem.-Ztg. **1885**, 316.

Richards, Engl. Pat. 13982 v. 16. Nov. 1885: Wiedergewinnung des Ammoniaks aus Flüssigkeiten, die zum Galvanisieren gedient haben.

Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Engl. Pat. 13995 v. 16. Nov. 1885: Ammoniakgewinnung.

G. Hilgenstock, Beobachtungen über den Ammoniakgehalt der Gase aus Koks-Hochöfen. Zeitschr. Ver. d. Ingen. **1885**, 540; Chem. Ind. **1885**, 293.

F. Fischer, Entwicklungsgeschichte der Koksöfen (Dinglers Journ. 1885, **256**, 359).

N. M. Henderson, Engl. Pat. 15836 v. 24. Dez. 1885: Destillation von Ammoniakwässern (Journ. Soc. Chem. Ind. **1886**, 667).

Erckmann, Über die Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniaks (Ber. d. d. chem. Ges. **1885**, 1157).

J. Young, Engl. Pat. 16046 v. 1885 empfiehlt die Darstellung von Cyanverbindungen mit Hilfe von Retorten aus Dolomit.

J. Young, Engl. Pat. 16052 v. 31. Dez. 1885: Bereitung von kaustischer Ammoniaklösung.

Ludwig Mond, Engl. Pat. 65 v. 2. Januar 1886: Leitet Salmiakdampf über glühendes Nickeloxydul, um Ammoniak und Chlorwasserstoff zu erhalten (Chem. Ind. **1887**, 179).

Ludwig Mond, Engl. Pat. 66 v. 2. Januar 1886: Regeneriert das Nickeloxydul, indem er über das Nickelchlorür bei 500° C trockene Luft leitet, und Chlor erhält. Chem. Ind. **1887**, 179.

Ludwig Mond, Engl. Pat. 1048 und 1049 v. 23. Januar 1886: Der Nickeloxydul kann zur Zersetzung des Salmiaks bei niedrigerer Temperatur durch Silikate, Phosphate, Borate oder Wolframate ersetzt werden. Chem. Ind. **1887**, 179.

Der Inhalt dieser Patentschriften ist in den DRP. 40685 und 40686 zusammengefaßt und durch R. Hasenclever besprochen worden. Ber. d. d. chem. Ges. **1896**, 2861; Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 90.

G. Blattner, Über die Zersetzung von schwefelsaurem Ammoniak durch Natriumsulfat. Dinglers Journ. 1886, **259**, 474; Chem. Ind. **1886**, 143.

J. Nessler, Über den Wert badischer Torfe als Streu- und Düngemittel und über die Löslichkeit des im Torf enthaltenen Stickstoffs. Mit zahlreichen Torfanalysen. Landw. Vers. Stat. 1886, **33**, 1; Chem. Ind. **1886**, 362.

Deutsche Solvay Werke in Bernburg, DRP. 40685 v. 15. Januar 1886: Gewinnung von Ammoniak, Chlorwasserstoff und Chlor aus Salmiak. Weiteres 1888.

S. Schmitz, Bestimmung des Stickstoffgehalts der Steinkohlen nach der Kjeldalschen Methode. Stahl und Eisen **1886**, 47.

Watson Smith, Berechnung der Betriebskosten des Apparats von Grüneberg und Blum. Industries **1886**, 242.

Langen und Hundhausen, DRP. 37250. Weiteres 1888.

Aug. Osenbrück, DRP. 37702 v. 27. Aug. 1885; Engl. Pat. 719 v. 16. Januar 1886: Fabrikation von wasserfreiem Ammoniak. Chem. Ind. **1887**, 71.

H. Kenyon, Engl. Pat. 1016 v. 1886, leitet Leuchtgas mit Wasserdampf über alkalisierten Koks bei Weißglut.

Figuier versuchte, aus Methan und Stickstoff Blausäure herzustellen. Compt. rend. 1886, **102**, 694.

A. Dempster, Engl. Pat. 3220 v. 8. März 1886: Destillation von Ammoniakwasser zur Fabrikation von Ammoniumsulfat (Journ. Soc. Chem. Ind. **1886**, 379).

P. S. Sadtler, Gewinnung des Teers und Ammoniakwassers. Aus dem Englischen von G. Bornemann, Leipzig 1886.

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft. Übersicht über neuere Apparate für das Gasfach. Berlin 1886. Mit Fortsetzungen 1888, 1891 und 1899.

Verein für chemische Industrie, Engl. Pat. 3322 v. 9. März 1886: Erzeugung von Ammoniak und Chlor.

Fräulein Williams und Ramsay, Untersuchungen über die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak (Journ. Chem. Soc. **1886**, Proceed. S. 223).

W. Siepermann, DRP. 38012 v. 10. März 1886, wollte Ammoniak zur Darstellung von Cyanverbindungen benutzen (Chem. Ind. **1887**, 59).

R. Schiller, DRP. 38596 v. 12. März 1886 (75): Gewinnt Ammoniak aus den Endlaugen des Manoury-Prozesses der Zuckerfabriken (Chem. Ind. **1887**, 359).

J. L. Hawliczek, Engl. Pat. 5456 v. 1886: Gewinnung von Ammoniak aus Leblanc-Rohsoda (Journ. Soc. Chem. Ind. **1889**, 351—360; Chem. Ind. **1889**, 439).

Hepworth und Marriott, Engl. Pat. 5858 v. 30. April 1886: Gewinnung von Ammoniak aus Kohlengas und Fabrikation von Ammoniaksalzen.

Wren, Engl. Pat. 6999 v. 25. Mai 1886: Destillation von Ammoniak.

C. F. Claus, Engl. Pat. 7580 und 7582 v. 2. Juni 1886: Gewinnung von Ammoniakverbindungen aus Kohlengas.

C. F. Claus, Engl. Pat. 7583, 7584 und 7585 v. 5. Juni 1886: Gewinnung von Cyanverbindungen bei der Reinigung von Leuchtgas. J. Gasbel. **1886**, 518; J. Soc. Chem. Ind. **1887**, 29.

R. Gasch, Über den Gehalt gebrauchter Gasreinigungsmasse an Rhodanammonium. Chem.-Ztg. **1886**, 214 und 274; J. Gasbel. **1887**, 313.

Fr. Nafzger, Zur Fabrikation der Rhodansalze. Chem.-Ztg. **1886**, 370.

Davies, Engl. Pat. 7526 v. 4. Juni 1886: Befestigung der Bleiblech-Auskleidungen der Behälter für Ammoniaklösungen.

G. Lunge und L. Rohrmann, DRP. 40625 v. 5. Juni 1886: Apparat zur Einwirkung von Gasen auf Flüssigkeiten. Weitere Ausgestaltung von 35126 v. 1885.

L. A. Chevalet, Engl. Pat. 8819 v. 6. Juli 1886: Will Ammoniaklösungen destillieren und reinigen.

H. Endemann hat Ammoniumthiosulfat im Kondensationswasser aus einem Gasgenerator nachgewiesen. Amer. Chem. Soc. 1886, **8**, 47.

K. Kraut berichtet über das im Handel vorkommende kohlensaure Ammoniak, in dessen reinsten Mustern er 31,3 Proz. Ammoniak fand. Arch. Pharm. 1886 (3) **24**, 22; Chem. Ind. **1886**, 117.

A. Reissmann, Analyse des käuflichen kohlensauren Ammoniaks (Pharm. Zentralh. **1886**, 105; Chem. Ind. **1886**, 188; W. J. **1886**, 274).

Hanekop zeigte, daß das käufliche kohlensaure Ammoniak aus England Ammoniumbicarbonat ist (Arch. Pharm. 1886, **24**, 21).

Berthelot und André, siehe 1887.

Schwab, Engl. Pat. 7861 v. 11. Juni 1886: Behandlung der Rückstände von der Fabrikation von Ammoniumsulfat, um sie in unschädliche flüssige Form zu bringen.

K. B. Lehmann, Untersuchungen über die Giftigkeit des Ammoniakgases. Arch. f. Hygiene 1886.

Hammond, Engl. Pat. 8348 v. 24. Juni 1886: Reinigung von Kohlengas durch konzentrierte Ammoniaklösung, Wiedergewinnung des Ammoniaks und Fabrikation von Ammoniumsulfat.

Ernest Solvay, Engl. Pat. 8723 v. 3. Juli 1886: Gleichzeitige Fabrikation von assimilierbarem Phosphat und Ammoniumsulfat. Chem. Ind. **1888**, 40.

Verwendung von Ammoniumphosphat als Düngmittel. J. Gasbel. **1886**, 728.

Verwertung des Gaswassers und der Ammoniaksalze. J. Gasbel. **1886**, 881.

Croll, Engl. Pat. 10036 v. 5. Aug. 1886: Destillation von Ammoniaklösungen.

Knublauch, DRP. 41930 v. 18. Aug. 1886 (12): Gewinnung von Cyanverbindungen.

H. J. Merk & Co., DRP. 39548 v. 8. Sept. 1886: Darstellung von sulfuphosphorsauren Salzen des Kaliums und Ammoniums.

Schuhwirth, Engl. Pat. 11472 v. 9. Sept. 1886: Gewinnung von Ammoniak.

H. Kenyon, Engl. Pat. 12801 v. 8. Okt. 1886: Erzeugung von Ammoniak.

C. Wolfrum, DRP. 40215 v. 14. Nov. 1886 (75): Gleichzeitige Verarbeitung der gebrauchten Gasreinigungsmasse und des Gaswassers.

Bale, Engl. Pat. 14790 v. 15. Nov. 1886: Erzeugung von Ammoniak.

S. H. Croll, Engl. Pat. 15391 v. 25. Nov. 1886: Destillation und Konzentration von Ammoniaklösungen (Chem. Ind. **1888**, 250).

W. F. Nast, DRP. 40980 v. 2. Okt. 1886; Engl. Pat. 15887 v. 4. Dez. 1886: Gewinnung von Ammoniak aus organischen Auswurfstoffen (Dünger). Chem. Ind. **1888**, 36. F. J. **1888**, 1175.

H. Kenyon, Engl. Pat. 16118 v. 9. Dez. 1886: Fabrikation von Salmiak.

Th. Schmidtborn, Verfahren zur Herstellung von Chlorammonium und Kaliumsulfat aus Ammoniumsulfat und Chlorkalium. Chem.-Ztg. **1886**, 1499.

J. van Ruymbecke, Amerik. Pat. 342237: Will organische Abfälle zu rascher Gärung oder Fäulnis bringen und das Ammoniak durch einen Luftstrom entführen und durch Schwefelsäure binden. Vgl. Richters und Hagen 1880.

L. T. Wright teilt Analysen von Gaswasser mit (Journ. of Gaslighting; Journ. Soc. Chem. Ind. **1886**, 655). Viele andere finden sich in der Annual Reports on Alkali-Works.

von Gruber, Engl. Pat. 329 v. 8. Januar 1887: Darstellung der Doppelsalze: Kalium-Ammoniumsulfat und Kalium-Ammoniumphosphat.

H. N. Draper verwarf die Benutzung von Phenolphtaleïn beim Titrieren von Ammoniaksalzen, sobald Alkohol zugegen ist. (Siehe 1883.) Chem. News 1887, 133; Zeitschr. angew. Chem. 1887, 17.

Oswald & Co., DRP. 40212 v. 14. Januar 1887: Retortenapparat zur Destillation von Kohle, Schiefer und anderen Stoffen. Chem. Ind. 1888, 300.

L. Tralles, DRP. 41352 v. 27. Januar 1887: Ammoniakalaun. Chem. Ind. 1888, 30.

L. Tralles, DRP. 41352 v. 28. Januar 1887, Zus.: Gewinnung von Ammoniak aus Alaunschiefer in der Fabrikation von schwefelsaurer Tonerde. Chem. Ind. 1888, 36.

Hamilton, Engl. Pat. 1749 v. 3. Febr. 1887: Gewinnung von Ammoniak.

Croll, Engl. Pat. 2080 v. 21. Febr. 1887: Behandlung ammoniakhaltiger Flüssigkeiten, um Ammoniaksalze daraus zu erhalten.

The Commercial Trade Journal 1887, S. 4 und 84 brachte Mitteilungen über die Erzeugung von Ammoniaksulfat in England — während des Jahres 1885 (Engin. et Min. Journ. 1887, 45; Chem. Ind. 1887, 375).

Consolidated Refrigerating Co. in New York: Verfahren zur Fabrikation von wasserfreiem Ammoniak. Dinglers Journ. 1887, 264, 920.

T. T. Mathieson und Hawliczek, DRP. 40987 v. 1. März 1887, Zus.: Gewinnung von Ammoniak aus Kohle, die in Öfen bei 500° C mit Dampf behandelt wird. Vgl. Hawliczek 1886. Gelsenk. Chem. Ind. 1888, 30.

Bull und Sendley, Engl. Pat. 9543 v. 28. April u. Juli 1887: Fabrikation von Ammonsulfat und Behandlung der Nebenprodukte.

J. M. Milne, Über die Bestimmung des Ammoniaks mittels Magnesia in Handelsprodukten. Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 423; Chem. Ind. 1888, 185.

Wigg, Engl. Pat. 10295 v. 23. Juli 1887: Gewinnung von Ammoniak aus den Chlorammoniumlaugen der Ammoniaksodafabriken.

Grahn, Engl. Pat. 10084 v. 3. Aug. 1887: Behandlung von Ammoniakflüssigkeiten. Vgl. Bunte und Grahn 1888.

Hartung, DRP. 44041 v. 24. Aug. 1887, 6: Beschreibt einen Kühlapparat mit doppeltem Röhrensystem als Zubehör eines Destillationsapparates.

Truchelut, Engl. Pat. 11534 v. 24. Aug. 1887: Gewinnung von Ammoniak aus Kloakenflüssigkeit.

Wyllie, Engl. Pat. 11790 v. 31. Aug. 1887: Destillation von Ammoniaklösungen.

A. Baumann bespricht die Fehler der azotometrischen Methode bei Ermittelung des Ammoniaks im Erdboden. Zeitschr. analyt. Chem. 1887, 26, 302—312.

E. Schilling, Stickstoffbestimmung in Steinkohlen nach Kjeldahls Methode, und Angaben über den Stickstoffgehalt vieler Steinkohlensorten und über den Verbleib des Stickstoffs während der trockenen Destillation. Inaug.-Diss. München 1887; J. Gasbel. 1887, 661.

Muspratts Chemie, 4. Aufl., Band I. Braunschweig 1887.

Knublauch, Über den Einfluß des Kalkens der Steinkohle auf die Ammoniakausbeute. J. Gasbel. 1887, 30, 55 und 92.

Ammoniakverwertung. J. Gasbel. 1887, 100.

Bessere Verwertung des schwefelsauren Ammoniaks. Chem.-Ztg. 1887, 333.

Raupp, Mitteilungen über die Herstellung von phosphorsaurem Ammoniak. J. Gasbel. 1887, 380.

Entfernung des Ammoniaks aus dem Leuchtgase durch Superphosphat. J. Gasbel. 1887, 1001.

A. Fehrmann, Verarbeitung des Ammoniakwassers, 1887 (S. 97 ist der Apparat von F. Pampe beschrieben).

J. König, Verunreinigung der Gewässer, Berlin 1887, gibt S. 354 eine Analyse der Destillationsrückstände von Gaswasser, welches mit Kalk behandelt worden ist. S. 362 die Analyse eines Roh-Ammoniaksalzes nach M. Märker.

Max v. Pettenkofer, Über die physiologische Wirkung ammoniakhaltiger Luft beim Einatmen. Sitz.-Ber. d. Bayerischen Akad. d. Wiss. 1887, 179.

Bradbury und Hirsch gaben eine Übersicht über den englischen Handel in schwefelsaurem Ammoniak 1883—1886. Journ. f. Gasbel. 1887, 24; Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, 97.

Topf fand, daß ein im Handel vorkommendes kohlensaures Ammoniak aus Ammoniumbicarbonat bestand. Zeitschr. analyt. Chem. 1887, 26, 158.

Bell, Engl. Pat. 12352 v. 12. Sept. 1887: Destillation von Salmiak.

W. Cohn, Bericht über die Düngerfabrikation. Chem. Ind. 1887, 444).

Tauber, Engl. Pat. 12074 v. 10. Sept. 1887: Fabrikation von Natrium-Ammoniumsulfit.

Kenyon, Engl. Pat. 13027 v. 8. Okt. 1887: Gewinnung von Ammoniak.

T. B. Fogarty, Engl. Pat. 13740 v. 11. Okt. 1887; DRP. 44053 v. 11. Okt. 1887 (Zus.): Erzeugung von Ammoniak aus Luft, Dampf, Kohle und Alkali (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, 35; Chem. Ind. 1888, 354).

T. B. Fogarty, Engl. Pat. 13747 v. 11. Okt. 1887: Fabrikation von Ammoniumsulfat aus Carbonat mit Hilfe von Gips. Chem. Ind. 1888, 354.

Bale, Engl. Pat. 14000 und 14001 v. 15. Okt. 1887: Fabrikation von Ammoniak.

Gerlach, Über Löslichkeit des Salmiaks im Wasser (Fresenius' Zeitschr. analyt. Chem. 1887, 438; auch Fehlings Handwörterbuch der Chemie I, 398).

Engler beschreibt die Gewinnung von Ammoniak in der Fabrikation von Poudrette-Dünger. Gesundheit 1887, 273; Chem. Ind. 1888, 184.

M. Lamensdorf, DRP. 45106 v. 11. Nov. 1887: Verwendung von Ammoniumurat zur Herstellung von rauchschwachem Schießpulver. Chem. Ind. 1889, 65.

Davies, Engl. Pat. 15540 v. 14. Nov. 1887: Destillation von Ammoniakflüssigkeiten.

W. T. Walker, Engl. Pat. 16805 v. 1887: Rotierende Destillationskolonne. Zeitschr. angew. Chem. 1889, 102.

W. H. Deck, Engl. Pat. 17050 v. 1887, bereitet Ammoniumbisulfit aus Gaswasser und führt dieses in Sulfat über. Zeitschr. angew. Chem. 1888, 614. Siehe Lachomette.

Lachomette, Engl. Pat. 17050 v. 10. Dez. 1887: Darstellung von Ammoniumsulfit und Ammoniumbisulfit. Siehe Deck.

Emil Meyer, DRP. 43435 v. 28. Aug. 1887; Engl. Pat. 17347 v. 16. Dez. 1887: Gewinnung von Ammoniak aus Melasse ohne Verkohlung (Chem. Ind. 1888, 354). Siehe Carl Uhl 1888.

Berthelot und André, Über die Zersetzung von Ammoniumdoppelsalzen durch Magnesia, Kalk und Natronkalk (Compt. rend. 1886, 103, 665—671 und 716—721; Bull. Soc. Chim. 1887, 47, 848—859; Chem. Ind. 1887, 348; Ann. Phys. Chem. 1888, 292).

G. Lunge, Industrie des Steinkohlenteers, 3. Aufl. 1888. Ebendort S. 515 Tabelle über Löslichkeit des Ammoniumsulfats in Wasser.

J. A. Wanklyn, The Gasengineers chemical manual. 2. ed. 1888.

M. Pöpel will den üblichen Geruch der Abgase aus den Sättigungsgefäßeu durch Kondensation beseitigen. J. Gasbel. 1888, 39; W. J. 1888, 410.

Friedrich Müller, Beobachtungen über die Bildung von Ammoniak bei der trockenen Destillation von Steinkohlen. Er fand, daß nur ein Fünftel des in der Steinkohle enthaltenen Stickstoffs als Ammoniak gewonnen wird (Stahl und Eisen, 1888, 82; Chem.-Ztg. 1888, 63; Chem. Ind. 1888, 367).

F. C. G. Müller fand, daß nur ein Fünftel des in den Steinkohlen enthaltenen Stickstoffs in den Destillationsprodukten in Form von Ammoniumverbindungen enthalten ist (Stahl und Eisen 1888, 82; Chem.-Ztg. 1888, 63; Chem. Ind. 1888, 367).

L. Wright, Über die Ammoniakausbeute aus Steinkohle bei verschiedenen Temperaturen (Journ. Gaslighting 1888, 237; Chem. Ind. 1888, 367).

Heinrich Hirzel in Plagwitz, DRP. 45234 v. 24. Febr. 1888 (75): Kolonnenapparat mit zwei übereinanderstehenden Dephlegmatoren zur Herstellung von Ätzammoniak. Mit Zusätzen DRP. 64367, 99379, 109915, 112451 und 115921.

W. Jones, Gewinnung von Ammoniak und Teer aus Hochofengasen. Engineering and Mining Journ. 1888, 340, 358; Chem. Ind. 1888, 476.

E. Grahn will die flüchtigen Ammoniakverbindungen aus dem Gaswasser durch heiße Luft austreiben. Gastechniker 1888, 25; Chem.-Ztg. 1888 Rep. 169; Chem. Ind. 1888, 472.

W. Jičinsky, Über die Ammoniak- und Teergewinnung beim Koksofenbetriebe in Ostrau. Österr. Zeitschr. Berg- und Hüttenw. 1888, 527, 541; F. J. 1889, 13.

J. Mac Glashan benutzt Poirriers Orange II und III als Indikator zum Titrieren von Ammoniak neben Borsäure. Chem. News 1888, 58, 175; Chem. Ind. 1889, 134.

Kjeldahls Methode der Stickstoffbestimmung: Zeitschr. f. analyt. Chem. 1883, 22, 366.

L. Lenz, Über die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl. Zeitschr. analyt. Chem. 1887, 26, 590; Chem. Ind. 1888, 185.

G. v. Knorre, Über die amtlichen Methoden der Stickstoffbestimmung in Amerika (Chem. News 1888, 57, 64—67; Chem. Ind. 1888, 442.

G. Lunge, Über die Kjeldahlsche Methode: Zeitschr. angew. Chem. 1888, 661—662.

Aubin und Alla, Über Kjeldahls Methode: Compt. rend. 1889, 108, 246—248. Sie fanden die gleichen Mengen Stickstoff, wie mit Hilfe von Natronkalk.

Fr. Martinotti, Über die Bestimmung des Stickstoffs nach der Kjeldahlschen Methode: Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889, 415; Chem. Ind. 1889, 359; 1890, 135.

Otto Förster, Über denselben Gegenstand: Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889, 422; Chem. Zentralbl. 1889, 511; Chem.-Ztg. 1889, 229; Chem. Ind. 1889, 208.

M. Müller, Apparat zur raschen kolorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks im Wasser. Zeitschr. angew. Chem. 1888, 245; Chem. Ind. 1888, 312.

Fenton, Über Hydration des Ammoniumcarbonats. (Ann. Chem. Phys. Beiblätter 1888, S. 8.)

Maxwell-Lyte, Engl. Pat. 4723 v. 18. März 1888: Zerlegung von Salmiak in Ammoniak und Chlor oder Salzsäure.

d'Andria, Engl. Pat. 5762 v. 18. April 1888: Verfahren zur Destillation von Ammonsulfatlösungen mit Magnesia oder Magnesiumcarbonat. 4 d.

Chatfield, Engl. Pat. 6151 und 6152 v. 25. April 1888: Fabrikation von Ammoniak und Ammoniumsesquicarbonat aus Ammoniumsulfat und Magnesia und Kohlensäure. Zeitschr. angew. Chem. 1889, 345; F. J. 1889, 394.

H. de Roustan, DRP. 46135, Gewinnung von Ammoniak aus Leuchtgas, indem er ein Gemenge aus Chlorcalcium-Magnesia und flüssigem Calciumoxychlorid als Absorptionsmittel benutzt. (Vgl. 1866, Seite 183.)

J. H. Eastman, Engl. Pat. 10192 v. 1888, will Ammoniak aus Gasteer gewinnen.

P. A. Mallet und T. A. Pagniez in Paris, DRP. 46523 v. 28. April 1888 (6); Zusatz zu 31003: Kolonnenapparat zur Destillation von dicken Flüssigkeiten mit Dampf oder deren Behandlung mit Gasen.

Hake und Heenan, Engl. Pat. 6694, 6695 und 6696 v. 4. Mai 1888: Fabrikation von Ammonnitrat.

Langen und Hundhausen in Grevenbroich, DRP. 46570 v. 8. Mai 1888 (6) und 46889 v. 6. Mai 1888 (6); Zusätze zu 37534 und zu 37250: Kondensations- und Kühlapparat mit berieselten Hohlkörpern.

Mallet und Pagniez, Engl. Pat. 7285 v. 16. Mai 1888: Apparat zum Destillieren, Reinigen und Konzentrieren von Ammoniaklösungen. 8 d. Die Destillationskolonne Engl. Pat. 3452 v. 1884 (Journ. Soc. Chem. Ind. **1885**, 195) ist mit einem Trichter versehen, an dessen Grunde eine Schraube ohne Ende mit beliebiger Geschwindigkeit sich dreht, um gebrannten Kalk kontinuierlich in die Kolonne einzuführen. Der Trichter hat jetzt noch einen Rührer erhalten, um Verstopfungen zu vermeiden. Weiteres 1892.

W. Hempel stellt feste Stücke von Salmiak oder Ammoniumcarbonat durch Zusammenpressen her (Ber. d. d. chem. Ges. 1888, **21**, 897; Chem. Ind. **1888**, 354).

G. S. Page, Engl. Pat. 8351 v. 7. Juni 1888: Verfahren und Apparat zur Herstellung von wasserfreiem flüssigem Ammoniak. 8 d. Ammoniaklösung wird mittels Dampfschlange destilliert, und das Ammoniak nach Reinigung in destilliertem Wasser aufgefangen. Diese konzentrierte reine Ammoniaklösung wird wiederum mit Dampfschlange destilliert. Das entweichende Ammoniakgas wird durch gebrannten Kalk getrocknet und dann unter Abkühlung zur Flüssigkeit komprimiert.

Deutsche Solvay Werke in Bernburg, DRP. 47514 v. 15. Juni 1888 (Zusatz zu 40685 v. 1886): Gewinnung von Ammoniak, Salzsäure und Chlor aus Chlorammonium (vgl. Mond 1886; Maxwell-Lyte 1888; Bale 1889). Chem. Ind. **1889**. 370.

Prosper de Lachomette in Lyon, DRP. 47040 v. 16. Juni 1888 (12) mit Zeichnung. Fabrikation von Ammoniumsulfat: Ammoniak und schweflige Säure werden zusammen in Wasser geleitet. Das Ammonsulfit oxydiert sich durch den Sauerstoff der Luft.

C. N. Hake, Engl. Pat. 11731 v. 19. Juni 1888: Fabrikation von Ammoniumnitrat durch Vermischung der Komponenten im Gaszustande.

Campbell und Boyd, Engl. Pat. 10186 v. 13. Juli 1888, benutzen, wie Claus 1886, Ammoniakflüssigkeit zur Reinigung des Leuchtgases.

Mond und Eschellmann, Engl. Pat. 11294 v. 4. Aug. 1888: Herstellung inerter Gase.

Mond und Langer, Engl. Pat. 12608 v. 1. Sept. 1888: Bereitung von Wasserstoffgas.

Carl Uhl & Co. in Braunschweig, DRP. 47190 v. 7. Sept. 1888 (75); Zusatz zu 43345: Gewinnung von Ammoniak aus Melasserückständen ohne Verkohlung mit Hilfe von Oxalsäure. Ber. chem. Ges. 1888, **21**, 460; Chem. Ind. **1889**, 198.

Ch. Latarche, DRP. 47049 v. 8. Sept. 1888: Verdampfungsapparat und Destillation bei niederer Temperatur.

Walton Clark und Schilling, Versuche über die Anwendung von Kalk beim Vergasen von Steinkohle. J. des Usines à Gaz **11**, 101; Dinglers Journ. 1888, **267**, 35; Chem. Ind. **1888**, S. 522.

A. French beschreibt eine neue Methode zur Gewinnung von Salmiak aus dem Stickstoff der Steinkohle (Journ. Soc. Chem. Ind. **1888**, 735; Chem. Ind. **1889**, 106).

W. Hempel, Zusammenschweißung von Salmiak. Ber. chem. Ges. 1888, **21**, 897.

Solvay & Co., DRP. 49500 v. 4. Nov. 1888 (75): Apparat zum Kaustizieren von Ammoniakwässern. Zeitschr. angew. Chem. **1890**, 33.

Ellison, Engl. Pat. 16103 v. 7. Nov. 1888: Behandlung von Ammoniakflüssigkeiten.

Davis, Engl. Pat. 16349 v. 12. Nov. 1888: Destillation.

E. Jensch, Einfuhr von Chilesalpeter und schwefelsaurem Ammoniak. Chem. Ind. **1888**, 169.

Parker und Robinson, Engl. Pat. 17447 v. 30. Nov. 1888: Darstellung von Cyanverbindungen aus Sulphocyanaten auf elektrolytischem Wege. Chem. Ind. **1890**, 184.

Bunte und Grahn, DRP. 47601, wollen den Ammoniakgehalt in künstlichen Düngmitteln erhöhen, und sie dadurch wertvoller machen. Zeitschr. angew. Chem. **1889**, 593.

Ries berichtet über das seit 1887 in München erprobte Verfahren, Superphosphat in der Gasreinigungsmasse anzuwenden. J. Gasbel. 1887; F. J. **1888**, 91.

Über Verwendung von Sauerstoff zur Gasreinigung. J. Gasbel. **1888**, 349.

Deck prüfte die Düngwirkung des normalen und des sauren schwefligsauren Ammoniaks. Zeitschr. angew. Chem. **1888**, 614.

E. Carez in Brüssel, DRP. 48278 v. 22. Dez. 1888 (75): Darstellung von Ammoniumnitrat aus Baryumnitrat und Ammoniumsulfat. Chem. Ind. **1889**, 404.

H. Grüneberg, Vergleichende Darstellung der bisher vorhandenen Tabellen über die Gew. von Ammoniaklösungen mit Tafel. Chem. Ind. 1889, 97—100.
Entwicklung der deutschen Koks-Industrie mit Ammoniakgewinnung. Dinglers Journ. 271, 444—452; Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, 450.
Bedingungen der Ammoniakbildung während der trockenen Destillation der Steinkohlen. und Eisen 1889, 482.
L. Mond, Über Ammoniakgewinnung, mit Abbildungen seiner Gasgeneratoren: Journ. Chem. Ind. 1889, 505—510. Klassifikation der Ammoniak-Gewinnungsarten: Zeitschr. . Chem. 1889, 513; Chem. Ind. 1890, 85.
Ebendort, d. h. Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, S. 542 wird die Tabelle von Grüne- über Ammoniaklösungen mit anderen verglichen.
Brenemann studierte die Bedingungen der Cyanbildung aus Kohlenstoff und Stickstoff ab ein Verzeichnis. J. Amer. Chem. Soc. 1889, 11, Nr. 1 und 2; Zeitschr. angew. . 1890, 173; Lunge-Köhler, Ammoniak, 1900, 19.
Fred. Bale, Über die Dissoziation von Chlorammonium durch Metalloxyde. (Vgl. ond 1886.) Engin. mining. Journ. 1889, 160; Chem. Ind. 1889, 286.
T. B. Fogarty, Amer. Pat. 417778 v. 1889. Siehe 1887.
J. L. Hawliczek, Über die Ergebnisse seines Verfahrens von 1886. Journ. Soc. . Ind. 1889, 351—360; Chem. Ind. 1889, 439.
R. Arnold, Ammoniak und Ammoniak-Präparate. Berlin 1889.
Dubosc und Henzey versetzen Gaswasser mit Chlorcalcium und Eisenchlorid, und fen es ein, bis Salmiak auskristallisiert. Bull. Soc. ind. Rouen, 1889, 17, 439; J. Soc. . Ind. 1890, 614.
W. Diehl fand im Rohcarnallit von Staßfurt 0,01, im künstlichen Carnallit 0,015 Proz. ammonium. Chem.-Ztg. 1889, 64; Chem. Ind. 1889, 106.
Mac Glashan (Chem. News 1888, 58, 175; Chem. Ind. 1889, 134) hat gezeigt, daß Ammoniak nicht auf Poirriers Orange II oder III einwirkt. Macht man daher das oniak eines Ammoniaksalzes durch Zusatz von Ätznatronlösung frei, so tritt der Farben- ilag erst ein, wenn fixes Alkali im Überschuß vorhanden ist. Man kann also gebundenes oniak ohne Destillation titrieren. Nur ist das Ammoncarbonat schwierig, weil es a scharfen Farbenwechsel gibt.
Fl. Gilloteaux, DRP. 49503 v. 10. Febr. 1889 (75): Verfahren zur Zerlegung von ak durch saure Sulfate oder Bisulfate und Regenerierung der letzteren.
G. Lunge und Wiernik, Tabelle über Ammoniaklösungen: Zeitschr. angew. Chem. 181 und 290.
H. Schreib, Über die Einwirkung von Chlorammonium auf Calciumcarbonat. Zeitschr. r. Chem. 1889, 211; Chem. Ind. 1889, 286.
Hawliczek, Über Gewinnung von Ammoniak aus Rohsoda: Journ. Soc. Chem. Ind. 351—360.
C. Roth, Engl. Pat. 1885 v. 1889; DRP. 48705 v. 10. März 1889 (75): Verfahren zur heidung von Ammoniumnitrat, und der Chloride, Sulfate oder Carbonate der Alkalien ilfe von Alkohol. S. u. Chem. Ind. 1897, 502 und 503 mit analytischen Belegen.
Fr. Gaens, DRP. 48933 v. 19. März 1889: Verwendung von humussaurem Ammoniak lerstellung von rauchschwachem Schießpulver. Vgl. Lamensdorf 1887. Chem. Ind. 466.
Hodgkinson, Engl. Pat. 6674 v. 18. April 1889: Kontinuierliche Erzeugung von oniakverbindungen aus Stickstoff.
P. J. Davies, Engl. Pat. 7054 v. 7. Mai 1889: Einrichtung zur Fabrikation von oniumsulfat.
P. J. Mac Mahon, Engl. Pat. 8537 v. 22. Mai 1889: Fabrikation von wasserfreiem oniak.
C. A. Burghardt, Engl. Pat. 8841 v. 28. Mai 1889: Fabrikation von Ammoniumnitrat Nebenprodukten.
Wahlenberg, Engl. Pat. 12451 v. 1889: Abscheidung von Ammonnitrat mittels hols. Chem. Ind. 1897, 502, 503, mit analytischen Belegen.
L. Weill-Goetz und F. Desor, Verarbeitung des Ammoniakwassers und der ge- chten Gasreinigungsmasse. Straßburg 1889 (Chem. Ind. 1889, 452).
A. W. Ellis in London, Engl. Pat. 13003 v. 17. Aug. 1889: Apparat zur Destillation Ammoniakwasser und zur Fabrikation von Ammonsulfat. 1 sh 3 d.
F. N. Mackay, Engl. Pat. 14060 v. 1889 (siehe 1890): Trennung von Teer und oniakwasser.
Coltness Iron Co., Engl. Pat. 17673 v. 1889: Trennung des Ammoniakwassers vom Teer.
Stein und Schwarz, Über Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation. Zeitschr. t. Chem. 1889, 428; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 318; Chem. Ind. 1889, 539.
A. Vosmar verwendet kohlensaures und salpetersaures Ammon zur Herstellung des nits". Chem.-Ztg. 1889, 1077; Chem. Ind. 1889, 467.

R. Rempel, Über Benutzung von Ammoniak-Normallösungen. Zeitschr. angew. Chem. **1889**, 311; Chem. Ind. **1889**, 441.

W. Siepermann, Grüneberg und Flemming, DRP. 51562 v. 7. Aug. 1889 (Zusatz zu 38012 v. 10. März 1886): Darstellung von Cyanalkalien. Chem. Ind. **1890**, 223.

J. C. Fell, Engl. Pat. 20722 v. 1889, Gewinnung von Ammoniak aus Cyanüren und Wasserdampf nach bekanntem Verfahren. J. Soc. Chem. Ind. **1890**, 392.

C. Roth, DRP. 53364 v. 10. Dez. 1889, Darstellung von Ammoniumnitrat und Alkalisulfat durch Umsetzung von Alkalinitrat mit Ammoniumsulfat. Chem. Ind. **1891**, 94. Zusatz 55155 v. 15. Febr. 1890. Chem. Ind. **1891**, 159. Weiteres in 1903.

Dittmar in Glasgow, Über die Ammoniakerzeugung nach L. Mond (1889): Chem. Ind. **1890**, 85—88.

E. Bowen, Engl. Pat. 18356 v. 1889: Destillation von Gaswasser. Chem.-Ztg. **1891**. 672; Chem. Ind. **1893**, 340.

A. Morgen, Über die Bestimmung des Stickstoffs im Ammoniak und in der Salpetersäure. Chem. Ind. **1890**, 135; **1891**, 134—139.

Pöleke, DRP. 52885, Gewinnung von Ammoniak aus den Verdampfungsapparaten der Zuckerfabriken.

Rüderer, Loë und Gumbart, DRP. 53844, gewinnen Ammoniak aus Torf. F. J. **1891**, 2.

Th. Wilton, DRP. 54827, Sättigungsapparat zur Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak. Chem.-Ztg. **1890**, 184; Zeitschr. angew. Chem. **1890**, 554; **1891**, 89; Gasworld **1890**, 717.

Fletcher, Bericht über die Entwicklung der Ammoniak-Industrie in England. Industries **1890**, 37.

H. v. Dahmen, DRP. 58682 v. 2. April 1890, benutzt Ammoniumnitrat zur Bereitung eines rauchschwachen Sprengstoffs. Chem. Ind. **1892**, 96.

H. Baudoin und Escarpit, Franz. Pat. 205584 v. 1890; wollen Ammoniak aus Chilesalpeter darstellen. Chem.-Ztg. **1891**, 184; Ber. chem. Ges. 1892, **3**, 90. (Vgl. Müller und Geisenberger 1879 und G. Fouler 1890, 1893 und 1894.)

G. Fouler, DRP. 57254 v. 1890. Gewinnung von Ammoniak aus Chilesalpeter. Siehe die Zusätze von 1893 und 1894.

Fr. N. Mackay, DRP. 56796 v. 13. Juni 1890 (12): Apparat zur Gewinnung von Teer und Ammoniak aus Hochofengasen. Zeitschr. angew. Chem. **1893**, 340.

T. Holgate, Engl. Pat. 3884 v. 1890, Gewinnung von Ammoniak aus Gaswasser. Zeitschr. angew. Chem. **1891**, 557.

Kennedy, Engl. Pat. 1653 v. 1890, Sättigungskasten für Ammonsulfat.

Levoir und Romily fanden, daß durch Verbrennen von Leuchtgas und Ammoniak Ammoniumcyanid gebildet wird. Zeitschr. angew. Chem. **1890**, 178.

Bernbeck weist teerige Bestandteile in Ammoniaklösungen mittels Schwefelsäure nach. Pharm. Ztg. **1890**, 694.

W. Künzel, Nachweis der Pyridinkörper in Ammoniaklösungen. Pharm. Zentralh. **1890**, 240; F. J. **1890**, 468.

O. Loew beobachtete, daß atmosphärischer Stickstoff durch Platinmohr bei Gegenwart von Natronlauge in salpetrige Säure und Ammoniak übergeführt wird. Ber. chem. Ges. **1890**. 1443; Zeitschr. angew. Chem. **1890**, 662.

Ludwig Bühring in Halle, Bericht über die Fortschritte in der Fabrikation künstlicher Düngemittel im Jahre 1890: Chem. Ind. **1891**, 404—470, mit zahlreichen hier nicht erwähnten Literaturnachweisen.

C. A. Burghardt, Engl. Pat. 5442 v. 1890, stellt Ammoniumnitrat aus Bleinitrat und Ammoniak dar.

Fawsitt, Über die Bedingungen der Cyanbildung. J. Soc. Chem. Ind. **1890**, 30. (Vgl. Brenemann 1889.)

W. Hempel meint, daß die Cyanbildung durch Druck begünstigt wird. Ber. chem. Ges. **1890**, 3388—3390; F. J. **1891**, 588.

Hempel hat Alkaliverbindungen unter Druck in Cyanide übergeführt (Ber. d. d. chem. Ges. 1890, **23**, 3388).

F. H. Davis, Engl. Pat. 10976 v. 1890, Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Rohteer. Chem.-Ztg. **1892**, 48.

M. de Lambilly, DRP. 63722; Engl. Pat. 16049 v. 1890, Gewinnung von Ammoniak durch Fabrikation von Cyaniden und deren Zersetzung durch Wasserdampf. Zeitschr. angew. Chem. **1892**, 526; Chem. Ind. **1893**, 340.

P. Kuntze, DRP. 62589 v. 8. April 1891 (75): Gewinnung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen (Torf und Moorsubstanz). Zeitschr. angew. Chem. **1892**. 461; Chem. Ind. **1892**, 378; **1893**, 340.

Konrad Ulsch, Bestimmung des Nitratstickstoffs durch Reduktion mittels Ferrum

reductum in saurer Lösung zu Ammoniak. Zeitschr. analyt. Chem. **1891**, **30**, 175; Ber. chem. Ges. **1891**, Ref. 585.

Redwood will Ammoniak aus dem sauren Teer der schottischen Kohlenschiefer mittels Kalk und Wasserdampf gewinnen. J. Soc. Chem. Ind. **1891**, 108.

Ketjen, Über Gewinnung von Ammoniak aus Fäkalwässern. Zeitschr. angew. Chem. **1891**, 294; Chem. Ind. **1893**, 341.

A. Morgen, Besprechung der Stickstoffbestimmung im Ammoniak und Salpeter. Chem. Ind. **1891**, 134—139 und **1892**, 89—91.

Statistik über Ammonsulfat. Chem. Ind. **1891**, 148.

E. Fricke bespricht die Methoden der Stickstoffbestimmung. Zeitschr. angew. Chem. **1891**, 239.

A. Mylius, DRP. 66465, Gewinnung von Ammoniak aus Spülwässern durch freiwillige Verdunstung unter vermindertem Druck. Zeitschr. angew. Chem. **1893**. 155.

A. Feldmann, DRP. 71909 v. 2. Okt. 1891 (75): Neuerungen in Ammoniak-Destillationsapparaten. (Vgl. 1882, 1884, 1885.) Zeitschr. angew. Chem. **1894**, 58.

J. Hertkorn bespricht die Prüfung von Ammoniaklösungen auf kohlensaures Ammon. Chem.-Ztg. **1891**, 1493; Chem. Ind. **1892**, 216.

Th. Meyer, Über die im Handel vorkommenden Ammoniumphosphate. Zeitschr. angew. Chem. **1891**, 478.

J. H. Vogel, Über die im Handel vorkommenden Ammoniumphosphate. Zeitschr. angew. Chem. **1891**, 568.

Neimke wies im künstlichen Carnallit 0,8 Proz. Chlorammonium nach. Chem.-Ztg. **1891**, 715.

Tröger fand im künstlichen Carnallit 4,82 Proz. Chlorammonium und Stolle 3,8 Proz. Zeitschr. angew. Chem. **1891**, 625.

Neuberg bestimmte die Dampfdichte des Chlorammoniums. Ber. chem. Ges. **1891**, 2543.

Hornig, Österr.-Ung. Priv. v. 5. Dez. 1891, Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak aus Leuchtgas. Chem.-Ztg. **1892**, 285; Chem. Ind. **1893**, 340.

W. Smith, Engl. Pat. 18693 v. 1891, stellt essigsaures Ammoniak aus Natriumacetat und Ammoniumsulfat dar. Chem.-Ztg. **1893**, 504.

J. V. Esop, Ausführliche Mitteilungen über die Verarbeitung der gebrauchten Gasreinigungsmasse. Chem. Ind. **1892**, 6.

G. Th. Beilby, DRP. 74554 v. 5. Febr. 1892: stellt Alkalicyanüre dar, indem er Ammoniakgas über ein glühendes Gemisch aus Alkalicarbonat und Kohle leitet. Chem. Ind. **1894**, 340; **1895**, 15.

Huntington konnte mit Hilfe von Stickstofftitan nur Spuren von Ammoniak erhalten (Tessié du Motay 1871 und 1874). Eng. and Min. J. **1892**, 607.

Delépine, Tabelle über Löslichkeit des Ammoniaks im Alkohol. J. Pharm. Chim. **1892**, **25**, 496; F. J. **1892**, 323.

Mallet und Pagniez, DRP. 66288, einfache Destillationskolonne für Gaswasser. Zeitschr. angew. Chem. **1893**, 153.

W. Smith und Elmore, DRP. 71279 v. 15. Juni 1892, benutzen Ammoniumsulfat welches mit trockenem Natronsalpeter erhitzt wird, zur Darstellung von Stickstoffoxydul. Chem. Ind. **1894**, 240.

Schumann und Küchler, DRP. 67767 v. 29. Juli 1892: Einrichtung zur Abscheidung von Teer und Ammoniak aus Gas. Chem. Ind. **1893**, 380.

A. Hennin, Über die Bedingungen der Ammoniakbildung während der trockenen Destillation der Steinkohlen. J. of Gaslighting **1892**, 296; Chem.-Ztg. 1892, Rep. 95.

H. Quantin fällte das Ammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, und bestimmte im Filtrat die Pyridinkörper als Chloroplatinate. Compt. rend. 1892, **115**, 561.

H. v. Strombeck untersuchte das im Handel vorkommende flüssige Ammoniak. Proceed. Franklin Inst. **21**, VI, 92; F. J. **1892**, 324.

H. v. Strombeck gab Mittel zur Reinigung des Ammoniakgases vor der Verflüssigung an. Amerik. Pat. 477089 v. 1892.

E. de Cuyper, DRP. 70791 v. 29. Juli 1892 (75): Gewinnung von Ammoniak aus Leuchtgas und aus den Ammoniakwässern, die beim Verbrennen von Torf gesammelt werden. Chem. Ind. **1894**, 135.

A. Sauer, DRP. 70185, Sättigungskasten für Ammonsulfat. Zeitschr. angew. Chem. **1893**, 542.

Paul Wagner hat durch vergleichende Düngungsversuche gefunden, daß der Düngewert des Stickstoffs im schwefelsauren Ammoniak etwa 90 Proz. des Düngwertes des Stickstoffs im Chilesalpeter beträgt. J. Gasbel. **1892**, 601; Chem.-Ztg. 1892, Rep. 338; Chem. Ind. **1893**, 338.

C. Raspe, DRP. 70977 v. 24. Aug. 1892 (75): Darstellung von reinem Ammoniumcarbonat. Siehe **1895**.

J. L. C. Eckelt, DRP. 69825 v. 26. Aug. 1892 (75): Apparat zum Destillieren von Ammoniakwasser, bestehend aus einer kleinen Vorwärmkolonne und zweien darunter befindlichen, übereinanderliegenden Behältern, in denen die Behandlung mit Kalk stattfindet. Chem. Ind. **1893**, 451; Zeitschr. angew. Chem. **1893**, 529.

L. Labarre empfiehlt, in der Photographie das Ammoniumthiosulfat statt des üblichen Natriumthiosulfats anzuwenden. Chem. Ind. **1893**. 466.

L. Sternberg, DRP. 71408 v. 1. Dez. 1892 (75); nebst Zusatz 78442; Amer. Pat. 486647 v. 1892: Gewinnung von Ammoniak aus organischen Stickstoffverbindungen. Chem. Ind. **1893**, 341; **1894**, 240; Zeitschr. angew. Chem. **1893**, 652; W.-F. J. **1894**, 463.

Groendahl und Landin, Engl. Pat. 1868 v. 1892: Fabrikation von Ammonnitrat mit Hilfe von Alkohol. Chem. Ind. **1897**, 502 und 504 mit analytischen Belegen.

William Mather, Engl. Pat. 17824 v. 1892: Destillierapparat.

H. W. Seiffert, DRP. 71414, Gewinnung von Ammoniak aus Abwässern. Zeitschr. angew. Chem. **1893**, 730.

K. Kraut zeigte, daß sich beim Kochen einer Salmiaklösung etwas Chlorammonium verflüchtigt. Zeitschr. anorg. Chem. **5**, 278.

Spence und Sisson, Engl. Pat. 92 v. 1893, löschen den Kalk in heißer Ablauge der Destillation.

Spence und Gilchrist, Engl. Pat. 7485 v. 1893. Destillation.

H. W. Seiffert, DRP. 71414 v. 3. Febr. 1893 (75): Gewinnung von Ammoniak aus Abwässern.

R. Blochmann, DRP. 73560, Verarbeitung von Gaswasser unter Zerstörung der Sulfide und Rhodanverbindungen. Ber. chem. Ges. **1894**, Ref. 431.

P. R. de Lambilly, DRP. 74274: Umwandlung des Luftstickstoffs in Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1763. Zusatz DRP. 78573.

P. R. Vicomte, DRP. 74275 v. 22. Juni 1893: Synthese von Ammoniak.

Georges Fouler, DRP. 75610 v. 7. Juli 1893 (Zusatz zu 57254 v. 1890): Gewinnung von Ammoniak aus Natronsalpeter. Chem. Ind. **1894**, 533. Durch das DRP. 76724 v. 1. März 1894 vervollständigt.

Die Reduktion des Salpeters ist schon 1879 durch Müller und Geisenberger vorgeschlagen worden (Chem. Ind. **1880**, 139).

Carl Keller, Engl. Pat. 13722 v. 1893; DRP. 80300 v. 14. Juli 1893, stellt durch Elektrolyse von Kochsalzlösung Ammoniak dar, indem er Natriumnitrat durch Natriumamalgam reduziert. Zeitschr. Elektrochem. **1894**, 23; Ber. chem. Ges. **1895**, Ref. 505; Chem. Ind. **1895**. 252.

J. D. Gilmour, DRP. 73816 v. 28. Sept. 1893, stellt Cyanverbindungen her, indem er Stickstoff über ein Gemisch aus Alkali und Kohle leitet. Chem. Ind. **1894**, 296; F. J. **1894**, 575.

Hood und Salomon, DRP. 72644; Engl. Pat. 21239 v. 8. Nov. 1893; stellen Rhodanammonium aus Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf dem Wege über Rhodancalcium dar. Chem. Ind. **1894**, 464; **1895**, 100.

British Cyanides Comp., DRP. 81116, Zusatz zu 72644, hat das Verfahren vereinfacht.

Crowther, Engl. Pat. 11964 v. 1893, gewinnt Kupferrhodanür aus den erschöpften Brühen der Gaswasser-Destillation.

Ludwig Bühring, Bericht über die Fortschritte in der Fabrikation künstlicher Düngemittel in den Jahren 1891 und 1892: Chem. Ind. **1893**, 338—347, mit zahlreichen Literaturnachweisen.

L. L. de Koninck fand, daß Alkohol den Eintritt der Nesslerschen Reaktion hindert, wenn die Nesslersche Lösung alt ist. Zeitschr. analyt. Chem. 1893, **32**, 188.

Neumann fand, daß Alkohol den Eintritt der Nesslerschen Reaktion nicht beeinträchtigt, wenn die Nesslersche Lösung frisch nach Vorschrift bereitet ist. Chem.-Ztg. **1893**, 880.

Dempster, Engl. Pat. 22602 v. 1893, Destillierapparat.

J. Young, Engl. Pat. 24856 v. 27. Dez. 1893, stellt Cyanverbindungen oder Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft dar, indem er Luft und Kohlenwasserstoff über Alkali und Kohle leitet. Chem. Ind. **1895**, 100.

A. Morgen, Über die Bestimmung des Stickstoffs im Ammoniak und Salpeter. Chem. Ind. **1894**, 198.

A. Morgen berichtet über Untersuchungen verschiedener ammoniakhaltiger Substanzen. Chem. Ind. **1894**, 206.

W. Forster fand 11,55 Proz. Ammoniumsulfat im Kaminruß. Chem.-Ztg. **1894**, 5.

G. v. Knorre berichtet über die zur Bestimmung des Stickstoffs vorgeschlagenen Methoden. Chem. Ind. **1894**, 265.

Friedel und Pisani entdeckten 0,33—0,51 Proz. Ammoniak im Apophyllit, ebenso Lüdecke. Bull. soc. franç. de minéral. **1894**, 142.

Hermann Mehner, Engl. Pat. 6621 v. 1894: Elektrischer Schachtofen zur Darstellung n Cyanüren und Ammoniak (Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 3388). Identisch mit:

J. R. Readman, Engl. Pat. 6621 v. 1894, erhitzt Barymcarbonat mit Kohle, um Cyan erhalten. Chem. Ind. 1895, 123.

Mackay und Hutcheson, Engl. Pat. 6925 v. 7. April 1894 und 13315 v. 10. Juli)4: Schachtofen zur Darstellung von Cyanüren aus Alkalicarbonat und Kohle. Chem. Ind. 5, 462; 1896, 84.

Carl Beck, DRP. 81927 v. 5. Mai 1894, benutzt Ammoniumpersulfat zur Darstellung ı Ferricyankalium. Chem. Ind. 1895, 484.

H. Y. Castner, Engl. Pat. 12229 v. 20. Juni 1894, will Ammoniakgas zur Fabrikation ı Cyanüren verwenden. Chem. Ind. 1896, 84. Sein DRP. 90999 ist in der Zeitschr. an-. Chem. 1897, 288 beschrieben.

British Cyanides Comp., Engl. Pat. 14154 v. 1894; DRP. 85492: Darstellung ı Rhodanammonium nach dem Verfahren von 1893.

Carl Pieper, DRP. 87061 v. 28. Juni 1894 (75): Verarbeitung stickstoffhaltiger Subızen auf Ammoniak und Koks. Chem. Ind. 1896, 420. Zusatz 93746. Zeitschr. angew. :m. 1896, 330; 1897, 702; F. J. 1896, 371.

Fellner und Ziegler, DRP. 87001 und 93700; Belg. Pat. 145374: Gewinnung von moniak durch behinderte Verbrennung von Torf oder Koks (Schwelgase). Zeitschr. angew. :m. 1897, 640 und 703 mit Abb. (Siehe C. Pieper 1894.)

H. und W. Pataky, DRP. 86400 v. 1. Juli 1894 (75): Gewinnung von Ammoniak den Abfalllaugen der Zuckerfabriken. Chem. Ind. 1896, 288. F. J. 1896, 371.

Wedemeyer, DRP. 87591, wollte ebenfalls Ammoniak aus Fäkalien gewinnen.

W. Bruch, DRP. 79480, beschreibt die Gewinnung von Ammoniak bei der Reinigung ltischer Abwässer. Zeitschr. angew. Chem. 1895, 153.

Redwood, Gewinnung von Ammoniak aus Kohlenschiefer. J. Soc. Chem. Ind. 1894 108.

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft, DRP. 86228 v. Aug. 1894 (75): Neuerungen an Destillationsapparaten für Ammoniak. Chem. Ind. 1896, : Zeitschr. angew. Chem. 1896, 269.

Reichardt und Bueb, DRP. 86913 v. 25. Okt. 1894 (12): Gewinnung von Cyanmonium aus Schlempe. Zugleich werden viele frühere Patente ähnlichen Inhalts angeführt. :m. Ind. 1896, 420.

Reichardt und Bueb, DRP. 87725 v. 29. Sept. 1895 (Zusatz zum vorigen): Bereibung des Retortenofens zur Darstellung von Cyanverbindungen. Chem. Ind. 1896, 495.

United States Smokeless Powder Comp., Engl. Pat. 10084 v. 1894, stellt mmoniumchromat und Bichromat her. Chem. Ind. 1895, 402.

United States Smokeless Powder Co., Engl. Pat. 10084 v. 16. Okt. 1894, bezt Ammoniumchromat zur Herstellung von Pikrat-Sprengstoff. Chem. Ind. 1895, 462.

C. Stafford Ellery, Fabrikation von Ammonsulfat in kontinuierlichem Betriebe mit rsuchen von Tidy. Gas World. 1895, 783; Chem.-Ztg. 1895, Rep. 206.

C. Schmitz, Fabrikation von wasserfreiem Ammoniak. Zeitschr. f. d. gesamte Kälteıdustrie 1895, 161 und 225.

N. Caro, Die synthetischen Methoden der Cyankalium Fabrikation. Er meint, daß der anbildung eine Carbidbildung vorhergehe. Chem. Ind. 1895, 244, 287—293, mit vielen r nicht erwähnten Literaturangaben.

Goldberg und Siepermann, DRP. 83454 und 87813: Darstellung von Rhodanmonium aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak unter Anwendung von Sulfit oder Hypolfit. Siehe 1896.

Carl Raspe, DRP. 83556 v. 4. Januar 1895 (75): Reindarstellung von Ammoniumrbonat aus Gaswasser. Zeitschr. angew. Chem. 1895, 463; Chem. Ind. 1896, 102.

F. O. Matthiessen, DRP. 89147 v. 21. Febr. 1895 (75): Überführung flüchtiger ganischer Stickstoffverbindungen in Ammoniak mittels Aluminat-Kontaktmassen. Er erhitzt B. Bauxit mit Schlempekohle. Chem. Ind. 1897, 73. Zusatz DRP. 93397 v. 21. Febr. 95 (75): Gewinnung von Ammoniak aus Melasseschlempe mittels Aluminat. Chem. Ind. 97, 556; Zeitschr. angew. Chem. 1897, 572.

J. Hudec gewann aus 1 Liter Kondensationswasser der Zuckerfabrik Kremsier 0.432 g mmoniak. Vgl. Vibrans 1881. Zeitschr. Zucker. Böhmen 1895, 19, 330; F. J. 1895, 817; itschr. angew. Chem. 1897, 123.

N. Caro und A. Frank, DRP. 88363 v. 31. März 1895 (12): Darstellung von Cyanrbindungen aus Carbiden mit Hilfe von Stickstoff. Chem. Ind. 1896, 556. Im DRP. 92587 1. Dez. 1895 wollen sie statt des Stickstoffs Ammoniak oder Stickoxyd verwenden. Chem. d. 1897, 448; Zeitschr. angew. Chem. 1897, 352.

J. Brock, Engl. Pat. 7288 v. 9. April 1895: Darstellung von Ammoniak und Ammoıksalzen aus Nitrosylchlorid und Wasserstoff auf katalytischem Wege. Der Nitrosylchlorid rd aus Natriumnitrat, Kochsalz und Schwefelsäure bereitet. Chem. Ind. 1896, 532.

Goerlich und Wichmann, DRP. 87135 v. 28. April 1895 (75): Darstellung von Ammoniak aus Nitriten und Schwefelwasserstoff:

$$NaNO_2 + 3H_2S = HNaO + 3S + NH_3 + H_2O.$$

Chem. Ind. **1896**, 420; F. J. **1896**, 372.

T. Troymann, Engl. Pat. 9332 v. 11. Mai 1895, will die Gichtgase des Hochofens oder die Abgase eines Bessemer-Konverters über Koks leiten, der mit Alkalicarbonat getränkt ist, um Cyanalkali, oder bei Zuführung von Dampf Ammoniak zu erzeugen. Chem. Ind. **1897**, 139.

Hermann Mehner, DRP. 92810 v. 12. April 1895 (75); Amer. Pat. 607943; Schweizer Pat. 13884: Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Ammoniak aus Luftstickstoff. Die in einem elektrischen Glühofen erzeugten Cyaniddämpfe werden in einem mit Kohle beschickten Kühler kondensiert, und mittels Wasserdampfes in Ammoniak und ein Gemisch aus Carbonat und Kohle zerlegt, welches zur Fortsetzung des Verfahrens dient. Chem. Ind. **1897**, 469; Zeitschr. Elektrochem. **1897**, 145; Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 405; **1905**, 1764.

Hermann Mehner, DRP. 87498 v. 15. Juni 1895 (16), schlug Stickstoffsilicium mit 40—41 Proz. Stickstoff als Düngmittel vor.

Hermann Mehner, DRP. 88999 v. 15. Juni 1895 (12); Engl. Pat. 2654 v. 1897: Verfahren zur Darstellung von Nitriden. Er erhitzt die Sauerstoffverbindungen von Bor, Silicium, Magnesium, Titan, Vanadin mit Kohle gemischt im elektrischen Ofen und leitet Stickstoff darüber. Ber. chem. Ges. 1896, **29**, 925; Chem. Ind. **1897**, 44.

Hermann Mehner, DRP. 91814 v. 15. Juni 1895 (12): Verfahren zur Darstellung von Cyangas aus geschmolzenen Cyaniden (z. B. Cyanbaryum) durch Elektrolyse unter gleichzeitiger Zufuhr von Stickstoff. Nach dem Zusatzpatent 94493 v. 29. Nov. 1895 (12) soll vor der Anode eine Verbindung eingeschaltet werden, deren Kation das Cyan bindet, so daß Chlor frei wird. Chem. Ind. **1897**, 444; **1898**, 13; Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 404 u. 725.

O. Frank, DRP. 96797 v. 27. Juni 1895: Herstellung eines Ammoniaksalpeter-Sicherheitssprengstoffs. Chem. Ind. **1898**, 239; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 320.

Goerlich und Wichmann, DRP. 87724 v. 7. Juli 1895 (12): Darstellung von Cyanalkalien in geschmolzener Form aus Rhodansalzen. Chem. Ind. **1896**, 495. Weiter ausgebaut im DRP. 89811.

W. Smith fand, daß Ammoniumsulfat schon unter 140° C unter Abstoßung von Ammoniak in saures Sulfat übergeht. J. Soc. Chem. Ind. **1895**, 629; **1896**, 3; Zeitschr. angew. Chem. **1895**, 708.

H. R. Lewis, Engl. Pat. 14618 v. 1. Aug. 1895: Verfahren und Apparat zur Herstellung von Ammoniumcarbonat und Ammoniumbicarbonat — durch Destillation von Ammoniakwasser und Kalkofengase. Chem. Ind. **1897**, 199.

Knublauch, Über Stickstoff in Steinkohlen. J. Gasbel. **1895**, 753 und 769.

F. Hlavati, Österr. Pat. v. 24. Aug. 1895, will Ammoniak aus Luftstickstoff gewinnen mittels Titan, Platin und elektrischen Entladungen. Chem.-Ztg. **1895**, 2214; F. J. **1895**, 407.

Castroper Sicherheitssprengstoff-Aktienges., DRP. 99450 v. 4. Sept. 1895, verwendet Ammoniaksalpeter zur Herstellung eines Sicherheitssprengstoffes. Chem. Ind. **1898**, 514.

T. Jamieson, Engl. Pat. 18035 v. 5. Okt. 1895: Herstellung von Ammoniakkaliphosphaten durch Vermischung von Superphosphat mit Ammoniumsulfat und Torfmehl. Chem. Ind. **1897**, 443.

T. L. Willson, Engl. Pat. 21755 v. 15. Nov. 1895 und 21997 v. 19. Nov. 1895: Überführung von Carbiden in Cyanüre oder Ammoniak durch Behandlung mit Stickstoff oder darauffolgend mit Wasserdampf. Vgl. Mehner 1895; Zeitschr. Elektrochem. **1896**, 274 und 275; Chem. Ind. **1897**, 299 und 300.

Swan und Kendall, DRP. 87780 v. 28. Nov. 1895 (12): Darstellung von Cyaniden aus Alkali und Kohle im Stickstoffstrom in Retorten, durch deren Wände Wasserstoff von außen nach innen diffundieren soll. Chem. Ind. **1896**, 495.

Kluge & Co., DRP. 89180 v. 4. Dez. 1895 (23): Benutzt Ammoniaksalze in Verbindung mit Seife als Waschmittel. Chem. Ind. **1897**, 74. Zusatz DRP. 91142 v. 6. Sept. 1896 (23). Chem. Ind. **1897**, 237.

H. Bower, Engl. Pat. 8330 v. 1895; DRP. 88052 v. 24. Dez. 1895 (12): Verarbeitung des Gaswassers auf Cyan- und Rhodanverbindungen. Chem. Ind. **1896**, 514 und 532. (Vgl. 1882.)

N. Caro und A. Frank, DRP. 95660 v. 1. Januar 1896 (12); Zusatz zu 88363 von 1895 und 92587 v. 1895: Darstellung von Cyanverbindungen aus Carbiden mit Hilfe von Metalloxyd. Zeitschr. Elektrochem. **1897**, 145; Chem. Ind. **1898**, 105; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 45.

H. Bower, Engl. Pat. 361 v. 6. Januar 1896: Gewinnung von Cyanverbindungen aus Gaswasser mit Hilfe von Eisen- und Kupfersalzen. Chem. Ind. **1897**, 507.

Th. Fairley, Engl. Pat. 1668 v. 23. Januar 1896: Fabrikation von Ammoniumnitrat

Ammoniumsulfat und Natriumnitrat und Abscheidung des Natriumsulfats entweder mit fe von Alkohol oder durch Abkühlung. Chem. Ind. **1897**, 401, 501.

Goldberg und Siepermann, DRP. 87813 v. 1. Febr. 1896 (12). Zusatz zu 83454 1895. Verwenden saures schwefligsaures Ammoniak zur Darstellung von Rhodansalzen. m. Ind. **1896**, 495.

Die Gewinnung von Nebenprodukten aus den Gasen der schottischen Hochöfen wird ührlich besprochen in den Transactions of the Institution of Engineers and Shipbuilders ;cotland 1896, Nr. 25; Stahl und Eisen **1896**, 383; F. J. **1896**, 133.

P. Truchot, L'ammoniaque, ses nouveaux procédés de fabrication. Paris 1896. ıol, 6 Frcs.

Tieftrunck, Fabrikationskosten für Ammoniumsulfat, konzentriertes Ammoniakwasser reinen Salmiakgeist. J. Gasbel. **1896**, 345; F. J. **1896**, 60.

Losanitsch und Jovitschitsch, Elektrolytische Zersetzung von Ammoniaklösungen. ;chr. Elektrochem. **1896**, 246.

J. Hudec, Gewinnung von Ammoniak aus den Dämpfen der Säfte. Zeitschr. Zucker- .strie Böhmen 1896, **20**, 713; Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 123.

Lewis und Cripps, Engl. Pat. 5184 v. 7. März 1896: Gewinnung von Cyanverbin- ;en aus Gaswasser. Chem. Ind. **1897**, 402.

G. Craig, Engl. Pat. 5815 v. 16. März 1896; DRP. 92172 v. 8. Nov. 1896: Fabrikation Ammonnitrat aus Ammonsulfat und Natriumnitrat (oder Kaliumnitrat). Er trocknet die :hung unter Umrühren, und löst das Ammonnitrat durch starke Ammoniaklösung aus. m. Ind. **1897**, 401, 444; Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 570.

Rossel und Frank bedienen sich des Magnesiumstickstoffs zur Gewinnung von noniak aus dem Stickstoff der Luft. Chem.-Ztg. **1896**, 38.

Dankworth, Amer. Pat. 569325 v. 1896: Cyan- und Ammoniakgewinnung. Zeitschr. :trochem. **1897**, 348.

H. Hirzel, DRP. 88953 v. 17. März 1896 (12): Destillationskolonne mit durchgehen- Kratzer in den Überläufen. Chem. Ind. **1897**, 72. Mit Zusätzen.

L. Sternberg, Engl. Pat. 7002 v. 31. März 1896: Gewinnung von Ammoniak aus alllaugen oder Gasen. Er behandelt Melasserückstände mit Bauxit oder Aluminat. Chem. **1897**, 225. Vgl. Matthiessen 1895.

J. Volmar, DRP. 90103 v. 6. Mai 1896 (55): Verwendung von Ammoniak zur Her- ung von Filtrierstoff aus Papierzeug. Chem. Ind. **1897**, 142.

F. Volpert, DRP. 106733 v. 4. Juni 1896 (78): benutzt Ammoniumnitrat zur Her- ung von Sprengstoffen. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1228; Chem. Ind. **1900**, 55.

L. Kelbetz, Engl. Pat. 13269 und 13270 v. 16. Juni 1896; DRP. 94408: Benutzung Ammoniumnitrat zur Herstellung von Sprengstoffen. Chem. Ind. **1897**, 199; Zeitschr. an- . Chem. **1897**, 702.

R. Nithack, DRP. 95532 v. 18. Juli 1896: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung Ammoniak und Ammoniumnitrat aus atmosphärischem Stickstoff unter Druck von 50 bis Atmosphären. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 83; Chem. Ind. **1898**, 108; Lunge-Köhler, m. **1900**, 8.

St. J. v. Romocki, DRP. 99875 v. 12. Aug. 1896 (78): Bereitung von Sicherheits- ;ngstoffen mit Ammoniumnitrat. Chem. Ind. **1898**, 535.

L. Roux, DRP. 90851 v. 1. Sept. 1896 (78): Sprengstoff aus Ammoniaksalpeter mit as Trinitrokresolammonium. Chem. Ind. **1897**, 199. Das Engl. Pat. 4672 v. 20. Febr. 7 behandelt denselben Gegenstand. Chem. Ind. **1897**, 559; Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 161.

F. Ulzer, Analyse von Ammoniumpersulfat. Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 61.

Elbs, Darstellung von Ammoniumpersulfat und seine Konstitution. Zeitschr. angew. :m. **1897**, 197.

Erdmann fand Ammoniak in nordischem Urgestein. Ber. chem. Ges. **1896**, 1710.

Halsey und Savage, DRP. 96568, verwendet Ammoniumpikrat zur Herstellung eines :hlosen Schießpulvers. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 320.

Th. Fairley, DRP. 97400 v. 5. Dez. 1896 (75): Fabrikation von Ammoniumnitrat ch Anwendung des Ammoniaksodaprozesses auf Natriumnitrat, und Abkühlung der Mutter- ;e auf 0° C. Chem. Ind. **1897**, 401; **1898**, 283; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 417.

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges., DRP. 95793, schlägt bei wendung von Ammoniumnitrat zur Herstellung von Sprengstoffen eine Beimischung von iumbichromat vor. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 45. In ihrem DRP. 112067 v. 9. Aug. 6 (78), welches an 82542 anknüpft, benutzt sie Ammoniumnitrat zu demselben Zweck er Beimischung von Kalisalpeter und Harz. Chem. Ind. **1900**, 319; Zeitschr. angew. Chem. o, 621. Im DRP. 123614 v. 29. Okt. 1896 (78) will sie einen Teil des Kalisalpeters ch Natrium- oder Baryumnitrat ersetzen. Chem. Ind. **1901**, 672; Zeitschr. angew. Chem. ı, 1095.

Redwood, A practical Treatise on Mineral Oils and their By-Products. London 1897. ıtsch von Singer, Leipzig, Baldamus.

G. Döllner, Über die Fabrikation von Ammoniumnitrat mit zahlreichen Literaturangaben. Chem. Ind. **1897**, 501—504. Thos. Fairly fand, daß die Umsetzung zwischen Ammoniumsulfat und Natriumnitrat so unvollständig ist, daß ein für die Sprengtechnik brauchbares Ammoniumnitrat mit weniger als 2 Proz. festen Bestandteilen auf diesem Wege nicht zu erreichen ist.

Bunte und Eitner, Untersuchung des verflüssigten Ammoniaks des Handels. Journ. Gasbeleuchtung und Wasservers. **1897**, 174; Chem. Ind. **1898**, 3.

Faurot, Vortrag über flüssiges Ammoniak. Ice and Refrigeration 1897, S. 180.

J. Habermann, Über arsenfreies Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 202.

Urban, Untersuchung des flüssigen Ammoniaks. Chem.-Ztg. **1897**, 720; Chem. Ind. 1898, 4.

Lange und Hertz, Untersuchung des technischen flüssigen Ammoniaks. Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 224.

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Apparat zur Herstellung von flüssigem Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 224.

Roller, DR.-Gebrauchs-Muster-Schutz 75580 für denselben Apparat.

C. Richter, DR.-Gebrauchs-Muster-Schutz 122449 für einen Apparat zur Bestimmung der Verunreinigungen im flüssigen Ammoniak. Im Anschluß an Strombeck 1892.

Donath und Pollak, Über die Bestimmung des Gesamtammoniaks im Gaswasser. Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 555.

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft, DRP. 95421: Gleichzeitige Entfernung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff aus dem rohen Ammoniakgase der Destillationsapparate.

G. Petschow, DRP. 94114: Darstellung von Alkalicyaniden aus Alkalien und Kohle. Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 640.

O. F. Carlson, DRP. 94516 v. 23. Sept. 1896; Engl. Pat. 10362 v. 26 April 1897: Benutzt Ammoniumperchlorat zur Herstellung von Sprengstoffen. Chem. Ind. **1897**, 559; **1898**, 38; Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 704.

W. Mills, DRP. 94849: Darstellung von Ammoniumfluorid. Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 739.

Fr. Meffert, DRP. 99254 v. 13. März 1897, will Ammoniak darstellen, indem er Mineralöl und Wasserdampf über glühenden Koks leitet. Chem. Ind. **1898**, 531; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 1117.

A. Frank, Über Gewinnung von Ammoniak aus Torf. Bef. Gewerbfl. 1897; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 17.

Fr. Heusler, Gewinnung von Ammoniak aus Kohlenschiefer. Ber. chem. Ges. **1897**, 2743; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 65.

Beilby, Gewinnung von Ammoniak aus Kohlenschiefer. J. Soc. Chem. Ind. **1897**, 876; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 87 und 264.

Nithack und Wiegand, DRP. 100065 v. 30. März 1897 (22), benutzen Ammoniak zur Gewinnung von Leim. Chem. Ind. **1899**, 15.

Rayleigh fand bei der Elektrolyse von Wasser an der Kathode kein Ammoniak. J. Chem. Soc. 1897, **71**, 181.

R. Lennox, DRP. 96689 v. 18. Aug. 1897: Darstellung und Reinigung von Ammoniumnitrat durch Sublimation im Vakuum. Chem. Ind. **1898**, 239; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 319.

Lange und Emmanuel, DRP. 100775 v. 22. Aug. 1897 (12), leiten Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak über glühende Kohlen, um Cyanammonium herzustellen. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 1135. (In Ausbildung des Verfahrens von Langlois.)

Lance und Bourgade, Dasselbe Patent, Chem. Ind. **1899**, 14.

Goldberg, Siepermann und Flemming, DRP. 97820 v. 26. Sept. 1897, benutzen Ammoniakgas und Rhodanammonium zur Darstellung von Guanidinsalzen. Chem. Ind. **1898**, 357.

L. Wechselmann, DRP. 103508: Koksofen mit Gewinnung der Nebenprodukte. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 639.

Festner und Hoffmann, DRP. 103577: Koksofen mit Gewinnung der Nebenprodukte. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 639.

F. Volpert, DRP. 119466 v. 8. Okt. 1897 (78), will Ammoniaksalpeter-Sprengstoffe wettersicher und sprengkräftiger machen. Chem. Ind. **1901**, 355; Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 450.

A. Speier, DRP. 99570 v. 2. Nov. 1897, will Ammoniak benutzen, um unlösliche Formaldehydverbindungen darzustellen. Chem. Ind. **1898**, 532.

L. de Koningh beschreibt die Darstellung von bleifreiem Ammoniumtartrat. Chem. News **77**, 119; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 442.

A. Lange und Heffter, Untersuchung des technischen flüssigen Ammoniaks und Dichtigkeitstabelle. Chem. Ind. **1898**, 2 und 191.

A. Lange, Über die Explosionssicherheit der Transportgefäße für verflüssigtes Ammoniak. Chem. Ind. 1898, 191—198.

J. A. Bradburn schilderte den Verlauf der Ammoniakaustreibung in einer Mondschen Destillationskolonne. Zeitschr. angew. Chem. 1898, 105.

P. Truchot gab einen Bericht über die Gewinnung von Ammoniak auf synthetischem Wege und namentlich aus Koksöfen. Zeitschr. angew. Chem. 1898, 263.

Young und Beilby (seit 1882), Über Gewinnung von Ammoniak bei der Destillation von schottischen Kohlenschiefern. Zeitschr. angew. Chem. 1898, 87 und 264.

Henriques, Gewinnung von Ammoniak aus Kohlenschiefer. Chem. Revue 1898, 61.

Henderson, Gewinnung von Ammoniak aus Kohlenschiefer. J. Soc. Chem. Ind. 1898, 16, 984; Zeitschr. angew. Chem. 1898, 299.

Angaben über die Produktion von schwefelsaurem Ammoniak in Deutschland. Zeitschr. oberschl. Berg- und Hüttenvereins 1898; Chem. Ind. 1898, 491.

Kaßner besprach die Koksofenbetriebe mit Gewinnung der Nebenprodukte, insbesondere die Bauerschen Patente 67275 und 73701. Chem.-Ztg. 1898, 933.

Dillon de Micheroux, DRP. 104229: Koksofen mit Gewinnung der Nebenprodukte.

F. Brunck, DRP. 104864: Koksofen mit Gewinnung der Nebenprodukte, mit Zusatz von 1899.

C. Otto & Co., DRP. 105432: Koksofen mit Gewinnung der Nebenprodukte. Zusatz 106959. Vgl. Bertelsmann, Zeitschr. angew. Chem. 1899, 1098.

J. Bueb, DRP. 112459 v. 16. Febr. 1898 (26); Gewinnung von Ferrocyanammonium aus den Gasen der trockenen Destillation von Steinkohlen. Chem. Ind. 1900, 366. In seinem weiteren DRP. 113530 v. 20. Aug. 1899, welches an 86913 v. 1894 anknüpft, will er Cyanverbindungen auch aus den Gasen der Schlempe und anderen gewinnen. Chem. Ind. 1900, 473; Zeitschr. angew. Chem. 1900, 939. Weiteres 1903.

E. Riepe, DRP. 105051 v. 18. März 1898 (12): Darstellung von Cyanalkali aus Ammoniak, Kohle und Alkali. Chem. Ind. 1899, 433; Zeitschr. angew. Chem. 1899, 908 mit Abbildungen.

Paul Naef, DRP. 115249 v. 22. Mai 1898 (12): Gewinnung von Ammoniak aus Chlorammonium und Magnesia. Zeitschr. angew. Chem. 1900, 1275; Chem. Ind. 1901, 60.

U. Alvisi, DRP. 103993 v. 10. Juni 1898 (75): Darstellung von Ammoniumperchlorat aus Natriumperchlorat und Ammoniumnitrat. Chem. Ind. 1899, 337; Zeitschr. angew. Chem. 1899, 551.

U. Alvisi, DRP. 124103 v. 10. Juni 1898: Zündsatz aus Ammoniumperchlorat und Knallquecksilber. Chem. Ind. 1901, 672.

A. Frank, und N. Caro, DRP. 108971 v. 16. Juni 1898 (12): Darstellung von Cyanamidsalzen aus Carbiden und Stickstoff. Chem. Ind. 1900, 129; Zeitschr. angew. Chem. 1900, 145.

A. Frank und N. Caro, DRP. 116087 v. 16. Juni 1898 und 116088 v. 24. Juni 1898: Darstellung von Cyaniden aus Cyanamiden oder Carbiden. Im Anschluß an die Patente von 1895, 1896 und 1898. Zeitschr. angew. Chem. 1900, 1276; Chem. Ind. 1901, 66.

J. König und Haselhoff, Über den Einfluß des Ammoniaks und einiger Ammoniaksalze auf Fische. Zeitschr. angew. Chem. 1898, 532.

Ergebnisse der Untersuchungen der landwirtschaftlichen Versuchsstationen über Ammoniak und Ammoniaksalze im Stallmist. Zeitschr. angew. Chem. 1898, 72—75.

L. Sternberg, DRP. 105638 v. 10. Aug. 1898 (12), Gewinnung von Ammoniak aus den Abfalllaugen der Zuckerfabriken. Chem. Ind. 1899, 496.

T. B. Fogarty, Amer. Pat. 615266 v. 1898. Siehe 1887.

A. D. Cook stellt eine genaue neutrale Ammoncitratlösung dar. Zeitschr. angew. Chem. 1898, 971.

Elleau und Ennis bestimmten die spezifische Wärme des flüssigen Ammoniaks. Journ. Franklin Inst. 1898, 145, 189, 280; Zeitschr. angew. Chem. 1898, 1021.

Woy, Abänderung der Kjeldahlschen Methode der Stickstoffbestimmung. Zeitschr. öffentl. Chem. 1898, 755.

J. König, Verunreinigung der Gewässer. 2. Aufl. in 2 Bänden. Berlin 1899, Springer.

Bericht über die Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Ammoniaks im Gaswasser und den erschöpften Brühen der Destillation nach Knublauch und Lubberger im J. Gasbel. 1899, 42, 1; und in der Zeitschr. angew. Chem. 1899, 109—110.

Th. Chandelon entfärbte die gelbe Schwefelammoniumlösung durch blankes Kupferblech. Bull. Assoc. 12, 274; Zeitschr. angew. Chem. 1899, 110.

Chevalet, Bestimmung der Kohlensäure in Gaswässern. Ann. Chim. anal. appl. 1899, 4, 295; Chem.-Ztg. 1899, Rep. 322.

Ammoniakwasser-Verarbeitung in Rixdorf bei Berlin. Chem. Ind. 1899, 80.

G. v. Knorre, Eingehende Untersuchung über die Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Ammoniak. Chem. Ind. 1899, 254.

Eder und Valenta empfehlen Ammonnitrat als Zusatz zum Magnesiumpulver zur Erzeugung von Blitzlicht. Chem. Ind. 1899, 197.

Eder und Valenta, Über Verwendung des Ammoniumpersulfats in der Photographie. Chem. Ind. **1899**, 197.

U. Alvisi, DRP. 103993 v. 10. Juni 1898 (75): Herstellung von Ammoniumpersulfat. Chem. Ind. **1899**, 337; Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 551.

Max Adler, Gewinnung von Salmiak aus den Mutterlaugen der Ammoniaksodafabriken. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 201 und 226. (Auch **1897**, 431.)

Oscar Guttmann, Über Sicherheits-Sprengstoffe, besonders solche mit Ammonnitrat. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 123 und 147; **1900**, 542.

E. Jensch schilderte die neuesten Kokereibetriebe mit Gewinnung der Nebenprodukte. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 588.

Gewerkschaft König Ludwig, Franz. Pat. 289383 v. 30. Mai 1899: Koksofen mit Gewinnung der Nebenprodukte.

Schniewindt, Belg. Pat. 143472 v. 27. Juni 1899: Koksofen mit Gewinnung der Nebenprodukte.

Coppée, Franz. Pat. 290799 v. 13. Juli 1899; Belg. Pat. 143801 v. 12. Juli 1899: Koksofen mit Gewjnnung der Nebenprodukte.

Hartenstein und Weber, Franz. Pat. 273776 v. 8. Aug. 1899: Verwertung nützlicher Stoffe (Teer) in Hochofengasen.

Hilgenstock, Engl. Pat. 19757 v. 1899: Koksofen.

G. Glock, DRP. 108152 v. 15. März 1899 (12): Darstellung von Cyanalkalien aus Ammoniumformiat. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1231; Chem. Ind. **1900**, 95.

L. Kelbetz, DRP. 174879 v. 18. März 1899 (78), (Zusatz zu 94408): Herstellung eines Sprengstoffs aus Ammoniaksalpeter und harzsauren Salzen. Chem. Ind. **1906**, 515; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 242.

Aktiengesellschaft für Teer- und Erdöl-Industrie, Franz. Pat. 287934 v. 21. April 1899, Gewinnung von Ammoniak und anderen Stoffen aus Teerölen. Chem.-Ztg. **1900**, 177.

A. Miolati, DRP. 112682 v. 10. Juni 1899 (12): Darstellung von Ammoniumperchlorat durch Umsetzung. Chem. Ind. **1900**, 410; Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 723.

Scharrer, Über Cyangewinnung aus Steinkohlengasen. Journ. Gasbel. und Wasser. **1899**, 837; Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 88.

Bertelsmann, Mitteilungen über Koksöfen mit Gasfeuerung. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1098.

F. J. Börner, DRP. 124513 v. 15. Juni 1899 (16); Franz. Pat. 290035 v. 19. Juni 1899: Herstellung eines Ammoniak-Bindemittels für Viehställe und Düngerstätten bestehend aus gemahlenem Granit und Schwefelsäure. Chem. Ind. **1902**, 99.

Pečeker Zuckerraffinerie, Ungar. Pat. v. 24. Juli 1899; Belg. Pat. 144254 v. 5. Aug. 1899: Gewinnung von Ammoniak als Nebenprodukt.

Fischer, Engl. Pat. 15815 v. 1899: Gewinnung von Ammoniak aus „leichten Weinen"!

Luckow, Franz. Pat. 291522 v. 7. Aug. 1899, will Ätzammoniak und kaustische Laugen durch Elektrolyse von Salzen herstellen.

Oskar Seeber, DRP. 113895 v. 13. Okt. 1899: Herstellung von Salmiakseife. Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 942.

Fritz Lucke, DRP. 121673 v. 13. Okt. 1899 (16): Konservierung von Stalldünger durch Zumischung von Bisulfat und Bicalciumphosphat um den Stickstoff in Ammoniumphosphat überzuführen. Chem. Ind. **1901**, 499.

Sarrau, Untersuchungen über Sprengstoffe, die größtenteils aus Ammoniumnitrat bestehen. Mémorial des poudres **10**, 25, 43, 49; Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 965.

Ch. Fellner und J. Steinle, Amer. Pat. 635308 v. 24. Okt. 1899: Gewinnung von Ammoniak beim Torf-Schwelen.

Carbonit Akt.-Ges. in Hamburg, DRP. 129481 v. 29. Okt. 1899 (78): Herstellung eines Sprengstoffs aus Ammoniaksalpeter und Trinitrotoluol. Chem. Ind. **1902**, 296; Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 290.

Société pour le Traitement Rationnel des Vidanges, Belg. Pat. 145871 v. 4. Nov. 1899: Gewinnung von Ammoniak aus den städtischen Kanalwässern ohne Destillation.

H. R. Teichmann, Österr. Pat. 940 v. 15. Nov. 1899: Gewinnung von Ammoniak aus Hochofengasen.

G. Ullrich, DRP. 124867 v. 28. Nov. 1899: Destillier- und Rektifizierapparat. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 1261.

K. Wülffing, DRP. 121744 v. 30. Nov. 1899 (12), stellt Chlorammonium aus Eisenchlorürlaugen her. Chem. Ind. **1901**, 495.

Deutsche Ammoniakwerke, DRP. 115462 v. 3. Dez. 1899 (12): Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick durch trockene Destillation. Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 1275; Chem. Ind. **1901**, 63. In dem Zusatz DRP. 142505 wird der Ofen beschrieben. Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 777.

O. Herting, Bestimmung des Ammoniaks in Abwässern der Destillation. Journ. Gasbel. 1900, 43, Januar.

G. Lunge, Industrie des Steinkohlenteers, II. Band, Ammoniak. 4. Aufl. von H. Köhler. Braunschweig 1900. Vieweg.

J. Bronn, Bericht über die Fabrikation von Ammoniaksalzen in Rußland 1899. Chem. Ind. 1900, 547.

Anderson und Roberts, Gewinnung von Ammoniak bei der Destillation von Kohle. J. Gasbel. 1900, 43, 142.

Benedict, Distillation of ammonia in the determination of nitrogen. J. Amer. Chem. Soc. 1900, 22, 259.

Villiers et Dumesnil, Dosage de l'ammoniaque et de l'azote. Compt. rend. 1900, 130, 573; Bull. Soc. Chim. 1900, 23, 253.

Weston, Apparatus for the determination of ammonia in Water by the Wanklyn method, and of the total nitrogen by the Kjeldahl method. J. Amer. Chem. Soc. 1900, 22, 468.

Edward Divers und Masataka Ogawa, Über Ammoniumamidosulfit und Ammoniumsulfit: Royal Soc. 15. Febr. 1900; Zeitschr. angew. Chem. 1900, 272. Dieselben über Ammoniumimidosulfit: Royal Soc. 17. Mai 1900; Zeitschr. angew. Chem. 1900, 570.

Lonay, Le sulfate d'ammoniaque comme Nématodicide. Bull. assoc. Belge 1900, 14, 317.

Schumann, Einwirkung von schwefliger Säure auf Ammoniak. Z. anorgan. Chem. 1900, 23, 43.

M. Austin, Über die Zusammensetzung des Ammoniumarseniats der Analyse. Zeitschr. anorg. Chem. 33, 146; Zeitschr. angew. Chem. 1900, 297.

Coehn, Ammoniumamalgam. Z. anorgan. Chem. 1900, 25, 430.

Dawson and Mac Crae, Nature of metall-ammonia-compounds in aequeous solution. J. Chem. Soc. 1900, 77, 1239; 79, 1069.

Otto Pfeiffer, Über Destillation von Gaswasser und Benutzung eines Natronwäschers, um die Verunreinigungen der Ammoniakdämpfe zurückzuhalten. Journ. Gasbel. und Wasser. 1900, 43, 69 und 89; Zeitschr. angew. Chem. 1900, 244. Weiter ausgeführt im Journ. Gasbel. Wass. 46, 1; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 308.

R. Abegg, Über Ammoniak und seine Komplexe. Zeitschr. angew. Chem. 1900, 1052; Chem.-Ztg. 1900, 884.

Heinrich Hirzel, DRP. 115921: Kolonnenapparat zur Destillation von Ammoniakwässern. Zusatz zu den früheren DRP. 45234, 64367, 99379, 109915, 112451. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 90.

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft, DRP. 121743 v. 9. Okt. 1900 (12): Abtreibapparat für Ammoniakwässer. Mit Zusätzen DRP. 150227 v. 8. März 1903 und 150228 v. 8. März 1903. Chem. Ind. 1901, 528; Zeitschr. angew. Chem. 1901, 786; 1904, 934.

Bronnert, Frémery und Urban, DRP. 115989 v. 11. Januar 1900: Darstellung von Kupferoxydammoniak in Lösung. Zeitschr. angew. Chem. 1900, 1275.

Heise, Bericht über die auf dem internationalen Kongreß in Paris gehaltenen Vorträge über Sicherheits-Sprengstoffe. Glückauf 1900, 713; Zeitschr. angew. Chem. 1900, 1014.

Sudre und Thierry, DRP. 125788 v. 6. März 1900: Gewinnung von Glyzerin und Ammoniak aus den Destillationsrückständen der Zuckerfabriken. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1308; Chem. Ind. 1902, 104.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, DRP. 122284 v. 14. März 1900 (8), benutzt Ammonsulfat als Beize zum Wollefärben. Chem. Ind. 1901, 527.

J. Großmann, DRP. 121555 v. 24. April 1900 (12): Darstellung von Cyanalkalien und Ferrocyankalien. Er leitet Ammoniakgas usw. über Kohle und Alkalisulfid usw. Chem. Ind. 1901, 495; Zeitschr. angew. Chem. 1901, 679.

Staßfurter chemische Fabrik, DRP. 126441 und 126442 v. 1. Mai 1900 (12): Darstellung von Alkalicyanid aus Kohle, Alkali und Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1284; Chem. Ind. 1902, 130. Das DRP. 125572 vom selben Tage betrifft die Gewinnung des als Nebenprodukt auftretenden cyansauren Kalis. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1189.

Hermann Mehner, DRP. 151644 v. 15. Mai 1900 (12): Darstellung von Cyanverbindungen aus Luftstickstoff, Kohle und Alkali oder Erdalkali unter Wärmezuführung durch glutflüssige Schlacke. Chem. Ind. 1904, 289; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1155.

E. R. Besemfelder, DRP. 120264 v. 19. Mai 1900 (12): Behandlung ammoniakhaltiger Gasgemenge zur Gewinnung von Cyanverbindungen. Chem. Ind. 1901, 385; Zeitschr. angew. Chem. 1901, 519. Die Gewinnung selbst ist beschrieben im DRP. 122144 v. 29. Sept. 1900 (12). Chem. Ind. 1901, 528; Zeitschr. angew. Chem. 1901, 835.

Paul Masow, DRP. 122825 v. 13. Juni 1900 (12): Gewinnung von Alkalicyaniden unter Material mittels flüssigen Ammoniaks. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 904.

G. Roth in Wien, DRP. 172327 v. 28. Juni 1900 (78): Benutzt Ammonnitrat und Aluminium zur Herstellung eines Sprengstoffs. Chem. Ind. **1906**, 339; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1234.

Chemische Fabrik Bettenhausen, DRP. 124976 v. 21. Aug. 1900, stellt eine feste Ammoniaklösung mittels stearinsauren Natrons dar. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 1211; Chem. Ind. **1902**, 18.

N. Ceipek, DRP. 159419 v. 28. Aug. 1900 (78c): Benutzt Ammonsalpeter zur Herstellung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1066.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, DRP. 124977 v. 16. Sept. 1900: Darstellung von Alkalicyanamid unter Benutzung von Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 1168; Chem. Ind. **1902**, 18. In ihrem DRP. 126241 v. 16. Sept. 1900, Zusatz zu 90999, beschreibt sie ihr Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanüren aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 1263.

A. Frank, DRP. 134289 v. 25. Nov. 1900 (12): Gewinnung von Ammoniak aus Cyanamidsalzen mittels Wasserdampfes oder Wassers unter Druck. Chem. Ind. **1902**, 497; Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 935.

A. Scott berichtete der Chem. Soc. am 6. Dez. 1900 über Ammoniumbromid und das Atomgewicht des Stickstoffs. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 14.

Erzeugung und Absatz von schwefelsaurem Ammoniak im Jahre 1900 und in den Vorjahren. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 425.

Sudre und Thierry, DRP. 129578 v. 25. Dez. 1900 (23), Zusatz zu 125788. Gewinnung von Glyzerin und Ammoniak aus Destillationsrückständen vergorener Massen. Chem. Ind. **1902**, 360; Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 687.

H. A. Frasch, DRP. 146363 v. 9. Januar 1901 (12): Gewinnung von Chlornickelammoniak, auch zur Trennung des Nickels von anderen Metallen. Chem. Ind. **1903**, 600.

Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, DRP. 148046 v. 13. Febr. 1901 (12k), Zusatz zu 126241 von 1900: Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle, mit Alkalicyanamid als Zwischenstufe. Chem. Ind. **1904**, 23; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 82. In dem DRP. 149678 v. 13. Febr. 1903 (12k), Zusatz z. v. will sie statt der festen Kohle gasförmige Kohlenstoffverbindungen benutzen. Chem. Ind. **1904**, 148; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 725.

Paul Keppich, DRP. 125573 v. 23. Febr. 1901: Trennung der Amine unter sich und vom Ammoniak aus Ammoniakwässern. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 1190.

J. V. Skoglund, DRP. 127187 v. 6. März 1901 (12): Herstellung eines Gemisches aus Ammoniumnitrat und Natriumnitrat aus Ammoniumsulfat und Natriumnitrat. Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 34.

E. P. Pennau machte in der Chem. Soc. am 7. März 1901 Mitteilung über die Dampfspannungen wässeriger Ammoniaklösungen. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 344.

H. Koppers, DRP. 140350 v. 13. März 1901 (12): Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniumsulfat, wobei die Dämpfe aus dem Sättiger die Vorwärmkolonne heizen helfen. Chem. Ind. **1903**, 237.

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., DRP. 124978 v. 28. März 1901: Verbesserung des Apparats zum Abtreiben von Ammoniak aus Gaswasser von 1900. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 1261.

Verzeichnis Ammoniaksalze enthaltender Sprengstoffe. Glückauf **1901**, 100; Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 230.

A. Coehn, Über Ammoniumamalgam. Zeitschr. anorgan. Chem. **25**, 430; Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 393. Er hält die metallische Natur des Ammoniums NH_4 für erwiesen.

Moissan, Amalgame d'ammonium. Compt. rend. 1901, **133**, 803; Bull. Soc. chim. 1902, **27**, 714.

Fabre, Bestimmung des Stickstoffgehalts im schwefelsauren Ammoniak. Le Gaz, Paris 1901, **45**, 24.

Friedländer, Über die Kjeldahlsche Methode der Stickstoffbestimmung. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 518. Vgl. auch 1883, 1888, 1889.

Otto Herting, Über ein Cyanammonium-Cyankalium-Doppelsalz. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 586.

Scheuer, Über die Abscheidung der Cyan- und Rhodanverbindungen aus dem Leuchtgase. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 603—607.

H. Kunz-Krause, Über freies Cyan im Leuchtgas. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 652.

Knublauch, DRP. 137453 v. 2. April 1901 (12): Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick unter Zumischung von Kohle. Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 1273; Chem. Ind. **1903**, 13. Das DRP. 139859 vom selben Tage betrifft die Gewinnung von Cyanverbindungen aus Seeschlick. Chem. Ind. **1903**, 144; Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 262.

Cyanid-Gesellschaft in Berlin, DRP. 152260 v. 1. Mai 1901 (16): Benutzung des

iumcyanamids als Düngemittel (DRP. 108971 v. 1898), weil es im Boden leicht Ammo- abspaltet. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1381.

A. Kolrepp, DRP. 134775 v. 3. Mai 1901 (12): Gewinnung von Ammoniak aus hten Gasgemischen durch Absorption in Torfmull. Chem. Ind. **1902**, 519.

E. Vasseux, DRP. 147735 v. 7. Juni 1901 (16): Gewinnung von stickstoffhaltigem ger aus Melasseschlampe und Schwefelsäure. Chem. Ind. **1904**, 44; Zeitschr. angew. n. **1904**, 241.

Alfred Krause, DRP. 179781 v. 27. Juli 1901 (12), benutzt die Temperatur- drigung beim Auflösen von Salmiak zur Fabrikation von Magnesiumsuperoxyd. Chem. **1907**, 19.

L. Mond, DRP. 136884 v. 10. August 1901 (26): Gewinnung von brennbaren Gasen Ammoniak aus wasserreichen oder bituminösen Brennstoffen. Chem. Ind. **1903**, 62.

F. Holdefleiß, Über Stickstoffverluste beim Lagern von Stallmist. Zeitschr. angew. n. **1901**, 877.

Dehérain u. Dupont, Über die Zusammensetzung der in Düngerhaufen eingeschlossenen . Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 877.

F. Kretschmer, Über die Bestimmung des Stickstoffs in Düngmitteln. Zeitschr. w. Chem. **1901**, 1136.

E. Wedekind, Über einige Dissoziationserscheinungen quaternärer Ammoniumsalze. chr. angew. Chem. **1901**, 1005.

H. Decker, Über einige Ammoniumbasen. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 1071.

Arndt berichtete über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits. Zeitschr. w. Chem. **1901**, 1073.

Dawson and Mac Crae, Nature of metall ammonia-compounds in aqueous solution. hem. Soc. 1900, **77**, 1239 und 1902, **79**, 1069.

Bredig, Beitrag zur Ammonium-Frage in wässeriger Lösung. J. Elektrochem. 1901, 67.

O. Ruff, Über die Existenz des Ammoniums. Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2604; Zeitschr. w. Chem. **1901**, 1302. Er kommt zu dem Schluß, daß das hypothetische Ammonium nicht existenzfähig ist, sondern als $NH_3 . H$ aufzufassen ist.

Rheinische Dynamitfabrik, DRP. 148203 v. 1. Sept. 1901 (78c): benutzt danammonium zur Herstellung von Sprengstoffen. Chem. Ind. **1904**, 127; Zeitschr. w. Chem. **1904**, 468.

Westdeutsche Thomasphosphatwerke, DRP. 157287 v. 12. Sept. 1901 (12k): stellung von Ammoniak auf synthetischem Wege mit Platinschwamm als Kontaktsubstanz. m. Ind. **1905**, 13; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 267.

Gewinnung von Ammoniak in Spanien. Chem. Ind. **1903**, 42.

W. Feld, Auswaschen des Cyans und des Ammoniaks aus Steinkohlengas. Journ. bel. Wass. **45**, 933; Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 208.

A. O. Nauß, Verluste beim Auswaschen des Cyans und des Ammoniaks aus Leucht- Journ. Gasbel. Wass. **45**, 953; Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 208.

E. Blum, Über Kalkzuführung bei der Verarbeitung des Ammoniakwassers. Journ. bel. Wass. **44**, 895; Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 158.

Baur, Synthetische Bildung von Ammoniak durch Elektrolyse der Diversschen sigkeit. Ber. chem. Ges. 1901, **34**, 2385.

Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, DRP. 139456 v. 7. Nov. 1901 : Darstellung von Cyanamidmetallen durch Einwirkung von Ammoniak auf die betreffenden onate bei Glühhitze. Chem. Ind. **1903**, 143; Zeitschr. angew. Chem. **1903**. 233.

Gesellschaft für Stickstoffdünger, DRP. 163320 v. 1. Nov. 1901 (12k): Dar- ung von Stickstoffverbindungen aus den Carbiden der Erdalkalien durch Glühen in Stick- . Chem. Ind. **1905**, 629; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1909.

Fischer & Alt, Über den Erstarrungs- und den Schmelzdruck des Stickstoffs. chen 1902. Verl.

Noyes and Lyon, Reaction between Chlorine and Ammonia. Chem. News 1902, **85**, 14.

A. de Hemptinne, Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen durch den elek- ien Funken oder durch dunkle elektrische Entladungen. Bull. Acad. Roy. Belge **1902**, Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1763.

G. Petrenko berichtete über Ammoniumhyperborat. Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 85 cht).

Folin, Bestimmung des Ammoniaks im Harn. Z. physiolog. Chem. 1902, **37**, 161.

Sellier, Bestimmung des Ammoniaks in Zuckersäften. Bull. sucrér. 1902, **20**, 649.

A. A. Blanchard, Über die Zersetzung des Ammoniumnitrits. Zeitschr. physik. Chem. **41**, 681; Chem. Ind. **1902**, 555.

G. v. Knorre, Über die Darstellung von Stickstoff aus Ammoniumnitrit. Chem. Ind. 531 u. 550. Mit zahlreichen Literaturangaben.

Reik, Verhalten der Ammoniumsalze unter vermindertem Druck. Monatshefte Chemie 1902, 23, 1033.

Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, DRP. 179300 v. 31. Januar 1902 (12k): Synthese von Ammoniak mit Hilfe dunkeler elektrischer Entladungen. Chem. Ind. 1906, 657; Zeitschr. angew. Chemie 1907, 1065.

Cyanid-Gesellschaft, DRP. 154505 v. 11. Febr. 1902 (16): Künstliches Düngmittel in Form von Cyanamid, H_2CN_2, mit 66 Proz. Stickstoff. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 72.

A. Feldmann, DRP. 134976 v. 25. Febr. 1902 (12): Sättigungsapparat für die Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. 1902, 1169. Weiter ausgeführt im Journ. Gasbel. Wass. 46, 86; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 308.

Pennock and Morton, Commercial aqua ammonia and its impurities. J. Amer. Chem. Soc. 1902, 24, 377.

Abegg u. Riesenfeld, Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniakgas. Z. physikal. Chem. 1902, 40, 84. (Vergleiche 1865.)

Frenzel, Natur wässeriger Ammoniak-Lösungen (siehe 1901). Z. anorgan. Chem. 1902, 32, 319.

Prüfung neuer „Wetterdynamite" Grisoutine, mit Ammoniumnitrat als Hauptbestandteil. Zeitschr. angew. Chem. 1902, 156.

K. Elbs, Darstellung von Ammoniumplumbichlorid. Zeitschr. Elektr. 8, 512; Zeitschr. angew. Chem. 1902, 934.

Gooch & Gilbert, Über Fällung des Ammoniumvanadats durch Chlorammonium. Zeitschr. anorg. Chem. 32, 174; Zeitschr. angew. Chem. 1902, 1096.

Hoyermann hat aus Acetylen und Stickstoff im elektrischen Ofen aus Kalkblöcken Cyanwasserstoff gewonnen. Chem.-Ztg. 1902, 70. (Vgl. Moissan, „der elektrische Ofen".)

C. Otto & Co., DRP. 171203 u. 174695 v. 15. Juli 1902 (10a): Gewinnung der Nebenprodukte bei der Destillation von Steinkohlen. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 675.

H. C. Woltereck, DRP. 146712 v. 21. August 1902 (12): Synthetische Herstellung von Ammoniak. Er leitet Stickstoff und Wasserstoff über dunkelglühende Eisenteile und mischt Wasserdampf zu. Chem. Ind. 1903, 600; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 1160.

Fritz Lüty, Nachruf zum Tode Albert Hüsseners, der sich um die Gewinnung der Nebenprodukte bei der Verkohlung von Steinkohlen praktisch verdient gemacht hat. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 69.

Fortschritte in der Gewinnung von Teer und Ammoniak aus den Gasen der Hochöfen und Generatoren. Stahl u. Eisen, 1902, 22, 509.

Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak auf den Destillations-Kokereien. Glückauf 1902, 38, 237.

Stoddard, Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak. Journ. Gas-lighting 1902, 80, 944.

Reinigung von Ätzammoniak mittels Tierkohle und Barythydrat. Amerik. Apoth.-Ztg. 1902, 23, 72.

Sprengstoffwerke Glückauf, DRP. 183799 v. 7. Okt. 1902 (78), benutzen Ammoniaksalpeter zur Herstellung eines wettersicheren Sprengstoffs. Chem. Ind. 1907, 240.

Chr. Kremer, DRP. 151980 v. 22. Okt. 1902 (12k): Kontinuierliche Gewinnung von Ammoniak aus städtischen Kanalwässern durch Einblasen eines heißen Luftstromes. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1553.

Walter Feld, DRP. 151820 v. 1. Nov. 1902 (26d): Gewinnung von Cyanverbindungen aus Cyan und Ammoniak enthaltenden Gasen. Chem. Ind. 1904, 326; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1154, 1463.

Walter Feld, DRP. 176746 v. 1. Nov. 1902 (26): Verfahren zum Waschen und Reinigen von Gasen und Dämpfen. Chem. Ind. 1906, 631.

P. Großmann, Über den Teer- und Ammoniakwasser-Ablaufkasten nach Drory's System, DRP. 146772 v. 19. Nov. 1902 (26a). Zeitschr. angew. Chem. 1904, 115.

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G., DRP. 172869 v. 19. Nov. 1902 (78) erhöht die Wirkung ihres, Ammonnitrat enthaltenden, Sprengstoffs durch Zumischung von Metallwolle (von Aluminium oder Magnesium). Chem. Ind. 1906, 368.

C. E. Bichel, DRP. 175391 v. 9. Dez. 1902 (78), erhöht die Schlagwettersicherheit von Sprengstoffen, die Chlorammonium enthalten, durch Zumischung von Kali- oder Natronsalpeter. Chem. Ind. 1906, 515; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 242.

Absorption von Ammoniak aus dem Wasser durch Algen. Engineering 1902, 74, 602.

A. G. Radde, DRP. 155734 v. 11. Dez. 1902 (16): will auf Rieselfeldern Leguminosen ziehen und diese frisch auf Dünger von 5—9 Proz. Stickstoff verarbeiten. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 870.

L. Spiegel, Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen. 1903. 20 M.

Zulkowski und Cedivoda, Über den Abbau der unlöslichen Kalkphosphate durch Ammoncitratlösungen. Chem. Ind. 1903, 1, 27.

W. Ostwald, Engl. Pat. 698 v. 1903: Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure. e 1906.

E. W. Hopkins, DRP. 149875 v. 26. Januar 1903 und Zusatz 150884 v. 22. Januar 3 (26d): Kolonnenwäscher mit rotierendem Schleudertrichter. Zeitschr. angew. Chem. 4, 993.

H. Gutknecht, DRP. 170906 v. 28. Januar 1903 (12): Gewinnung von Cyanverdungen aus Gaswasser. Chem. Ind. 1906, 284.

Carl Roth, DRP. 149026 v. 3. Febr. 1903 (12k): Darstellung von Ammoniumnitrat Ammoniumsulfat mit einem Überschuß an Natriumnitrat. Zeitschr. angew. Chem. 1904, ; Chem. Ind. 1904, 101. (Vgl. 1889, 1897 und über Roburit. Zeitschr. angew. Chem. 7, 983.)

W. Müller und P. Kaufmann, Tabelle über Löslichkeit von Ammoniumnitrat in sser zwischen 12 und 40° C. Zeitschr. physik. Chem. 1903, 42, 497.

Reichard, Über die saure Reaktion der Ammoniaksalze gegen den blauen Lackmusstoff. Chem.-Ztg. 1903, 27, 1105.

Veley, Bedingungen der Zersetzung des Ammoniumnitrits. J. Chem. Soc. 1903, 83, 730.

F. Brunck, DRP. 167022 v. 5. Febr. 1903 (26d): Abscheidung des Ammoniaks aus heißen Gasen der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Torf usw. Chem. Ind. 1906, ; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1971.

Ed. Donath, Die Steinkohle und ihre wirtschaftliche Ausnutzung. Verh. d. Allgem. gmannstages in Wien 1903, 57.

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., DRP. 150227 und 150228 3. März 1903 (12k): Destillationsapparat für Ammoniakwasser mit auswechselbaren Überfen und Zellenböden. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 934.

C. E. Bichel, Engl. Pat. 5791 v. 12. März 1903, benutzt Ammoniumnitrat zur Herlung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 276.

J. Bueb, Über die Entfernung der Cyanverbindungen und des Ammoniaks aus Kohlen-. Journ. Gasbel. Wass. 46, 81; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 308.

E. Drory berichtet darüber. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 499.

Schlutius, Engl. Pat. 2200 v. 1903. Gewinnung von Ammoniak aus Dowson-Gas 14 Vol.-Proz. H, 43 N, 39 CO und 4 CO_2 und Wasserdampf unter dem Einfluß von dunklen trischen Entladungen über Platin. Er erhielt Ammoniumformiat nach der Gleichung: $+3H + CO + 2H_2O = 2NH_4.HCO_2$. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1766.

Gruszkiewicz studierte die Synthese des Cyanwasserstoffs aus Acetylen, Stickstoff l Wasserstoff. Zeitschr. Elektrochem. 1903, 83.

Cyanid-Gesellschaft in Berlin, Über Darstellung von Cyanid und Nutzbarmachung Luftstickstoffs für Düngzwecke. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 520.

Gg. Erlwein, Über ein neues Ausgangsmaterial (Calciumcyanamid) zur Herstellung Alkalicyaniden. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 533.

A. Frank, Die Nutzbarmachung des freien Stickstoffs der Luft für Landwirtschaft und ustrie. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 536.

H. Krey, Gewinnung von Ammoniak aus Ludwigshofer Schlick. F. J. 1903, I, 281.

J. Bueb, Bericht über die Verfahrungsweisen zur Herstellung von Cyanverbindungen. tschr. angew. Chem. 1903, 568. (Das Verfahren der Chemischen Fabrik „Ammonia" in desheim ist hier noch nicht erwähnt.)

George Beilby, Über den gegenwärtigen Stand der Cyan-Industrie. Zeitschr. an-. Chem. 1903, 591.

F. Rothe, Beitrag zur geschichtlichen Entwicklung der Nutzbarmachung des Luftkstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 658 und 753 (Prioritätsansprüche gegen A. Frank).

H. Freudenberg, Prioritätsansprüche in der Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. tschr. angew. Chem. 1903, 753.

Kordt, Automatische Kalkzuführung bei der Ammoniakwasser-Verarbeitung. Journ. ibel. Wass. 46; 375; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 874. Vgl. Blum 1901.

Wedekind, Über Isomerie asymmetrischer Ammoniumsalze. Zeitschr. angew. Chem. 3, 941.

Decker, Über einige quaternäre Ammoniumsalze. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 943.

Fanger berichtet über das Verhalten des Gaza-Superphosphats zu Ammoniaksalzen Salpeter. Chem. Ind. 1904, 396.

Englische Sicherheitssprengstoffe. Chem. Ind. 1903, 531—541.

J. Milbauer, Bestimmung der Cyanate, Cyanide, Rhodanide und Sulfide, und Überung des Gesamtstickstoffes in Ammoniak nach Kjeldahl. Zeitschr. angew. Chem. 1903, ; 1904, 367.

Internationale Analysen-Kommission, Vorschriften zur Bestimmung des Stickfs in Dünge- und Futtermitteln. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 656.

Th. Pfeiffer u. a., Über Zurückhaltung des Ammoniaks im Stallmist mittels Schwefelre. Biedermanns Centralbl. Agrik.-Chem. 32, 15; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 1039.

Vom Verfasser schon in seiner Denkschrift über Verunreinigung der Gewässer, Berlin, 1890. S. 5 empfohlen.

Jorissen & Rutten, Über die Gewinnung von Cyan und Ammoniak auf nassem Wege nach Knublauch, 1901. Zeitschr. angew. Chem. **1903** 1157 (aus Journ. Gasbel. Wass. **46**, 716).

Burgemeister, Vereinfachtes Verfahren zur Gewinnung von Teer und Ammoniak aus Kohlengas. Journ. Gasbel. Wass. **46**, 784; Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 1156.

L. Gerhardt & Söhne, DRP. 164545 v. 1. Mai 1903 (12a): Destillierapparat mit Sicherheitsventil am Vorwärmer. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 589.

Th. v. Bauer, DRP. 166944 v. 2. Mai 1903 (10a): Liegender Koksofen mit Zuführung von Wasserdampf zur Erhöhung der Ausbeute an Teer und Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1966.

Alb. Fischer, Engl. Pat. 10789 v. 12. Mai 1903, benutzt Ammonsalze (Nitrat und Pikrat) zur Herstellung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1490.

H. C. Woltereck, DRP. 151130 v. 3. Juni 1903 (12k): Darstellung von Cyanwasserstoff aus Ammoniak und gasförmigen Kohlenstoffverbindungen unter Benutzung einer Kontaktmasse (von platiniertem Bimstein). Chem. Ind. **1904**, 249; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1113 u. 1717.

Karl Zimpell, DRP. 161718 v. 6. Juni 1903 (12k): Sättigungsapparat für die Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1909 (siehe auch 1905).

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G., Engl. Pat. 13531 v. 17. Juni 1903, benutzt Ammoniaksalpeter zur Herstellung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1490.

Alfred Nobel, Dynamit-A.-G., Franz. Pat. 333443 v. 29. Juni 1903 (14, III), benutzt Ammoniumnitrat und Ammoniumoxalat zur Herstellung einer Sprenggelatine. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 276.

W. H. Easton, Über elektrolytische Reduktion der Salpetersäure aus Metallnitraten zu Ammoniak. Journ. Am. Chem. Soc. **25**, 1042; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 302.

Körting, Über die Cyangewinnung nach dem Buebschen Verfahren in Hannover. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 750.

E. Naumann, DRP. 166746 v. 8. Sept. 1903 (12k): Darstellung von Ammoniumnitrat aus Ammoniumsulfat und Natriumnitrat. Chem. Ind. **1906**, 40; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1941.

Heinrich Hirzel, DRP. 151329 v. 15. Sept. 1903 (82a): Trocknen von Schlammmassen z. B. aus Destillierblasen. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 993.

Berichte über Konservierung des Stickstoffgehalts im Stallmist von Gutthoff, Gerlach, Vogel (nach Rippert). Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1103.

R. B. Gibson, Über die Bestimmung des Stickstoffs nach der Kjeldahlschen Methode. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1277 (Bericht).

Verarbeitung von Ammoniakwasser in kleineren Gasanstalten. Journ. Gasbel. Wass. 47, 302; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1280.

F. E. W. Bowen, Engl. Pat. 21481 u. 21482 v. 6. Okt. 1903, benutzt Ammoniumperchlorat und Aluminium zur Herstellung von Sprengstoff. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 188.

Ireland und Sugden, DRP. 175401 v. 6. Okt. 1903 (12k), leiten Luft und Wasserdampf über glühenden Torf, um Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft zu gewinnen. Chem. Ind. **1906**, 555. Vgl. Rickmann, 1878, 1905 u. 1907. Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 972.

E. Yonck, Engl. Pat. 24511 v. 11. Nov. 1903, benutzt Ammoniumperchlorat, Ammoniumoxalat und Ammoniumpikrat zur Herstellung von Explosivstoffen. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 188.

W. Heinemann, DRP. 166380 v. 25. Nov. 1903 (26d): Gewinnung von Ammoniak aus Koksofengasen. Chem. Ind. **1906**, 78; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1971.

Fr. Bayer & Co., Oxydation von Ammoniak durch Luft oder Sauerstoff bei Gegenwart von Pyritabbrände. Chem.-Ztg. **1904** (I) 31.

C. Reichard, Über die Bestimmung des Ammoniaks mittels Natriumpikrats. Chem.-Ztg. **27**, 979 u. 1007; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 271.

E. Riegler, Über die Bestimmungsmethode des Ammoniaks mittels Jodsäure. Zeitschr. analyt. Chem. **42**, 677; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 366.

Thomas Evan, Über die Bestimmung von Cyanaten neben Cyanüren durch Spaltung der Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1860 (Ref.).

Walter Feld, DRP. 162419 v. 17. Januar 1904 (26d), Zusatz zu 151820 v. 1902. Gewinnung von Cyanverbindungen aus Gasen, die Cyan und Ammoniak enthalten. Chem. Ind. **1905**, 633; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1908.

Dieterici, Die thermischen und kalorischen Eigenschaften des Ammoniaks. Zeitschr. Kälteind. 1904, 11, 21.

Perman, Zersetzung und Synthese von Ammoniak. Chem. News 1904, 90, 13 u. 182; Proceed. Roy. Soc. (A), 76, 167.

Hodkinson und Coote, Einige Reaktionen zwischen Ammoniaksalzen und Metallen (Ammoniumnitrat und schmelzendes Ammoniumnitrit). Chem. News 1904, 90, 142.

L. Santi berichtet über Dissoziation des Chlorammoniums in Lösung. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 992.

Traube und Biltz, Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation von Ammoniak bei Gegenwart von Kupferhydroxyd. Ber. chem. Ges. 1904, 37, 3130.

Bresler, Bestimmung des Ammoniaks in tierischen und pflanzlichen Säften nach Folin. Zuckerind. 1904, 29, 979.

Schittenhelm, Bestimmung des Ammoniaks im Harn, Blut, Geweben etc. nach Krüger-Reich. Pharm. Centralh. 1904, 45, 36.

F. v. Konek und A. Zöhls, Quantitative Bestimmung von organischem Stickstoff mit Natriumperoxyd. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1093.

H. Poetter, Amerik. Pat. v. 9. Febr. 1904 (angemeldet 20. Nov. 1902), benutzt Ammoniaksalpeter zur Herstellung eines Sprengstoffes. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 469.

Josef Führer, Engl. Pat. 3253 v. 9. Febr. 1904; 3301 v. 10. Febr. 1904; und 4699 v. 25. Febr. 1904; Belgisches Pat. 175735 v. 26. Febr. 1904, benutzt Ammonsalpeter zur Herstellung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1490, 1491 und 1694; 1905, 188.

Berichte über Sprengstoffe, die Ammoniaksalze enthalten. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1490—1492.

Zündholzfabrik in Perugia benutzt Rhodanchromammoniumsalze zur Herstellung von Zündhölzern. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1695.

G. Hartmann, DRP. 164723 v. 8. März 1904 (12k): Pumpe zum Rühren und Fördern von Kalkmilch für Ammoniakdestillationsapparate. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 346.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, DRP. 164724 v. 17. März 1904 (12): Darstellung von reinem Cyanamid aus Natriumcyanamid. Chem. Ind. 1905, 718.

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G., DRP. 165308 v. 25. März 1904 (12k): Sättigungskasten für die Fabrikation von Ammoniumsulfat. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 931.

Rosenkranz, Anordnung der Sättigungseinrichtung zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak in Leuchtgasanstalten. J. Gasbel. 1904, 47, 459.

P. Golovine, Belgisches Pat. 176406 v. 30. März 1904, benutzt Chlorammonium zur Herstellung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1695.

Ed. Donath, Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak aus stickstoffhaltigen Abfällen. Chem.-Ztg. 1904, Nr. 96.

Arthur Wiesler, Die Verwertung des freien Stickstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1713—1719.

Th. Knösel, Begutachtung künstlicher Dünger. Er konserviert den Stickstoff eines pommerschen Seeschlicks durch Schwefelsäure als Ammoniumsulfat. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1788; 1905, 96 u. 293.

E. Sellier, Über die Bestimmung des Ammoniaks in den Zwischenprodukten der Zuckerfabrikation. Bull. sucr. 1904, 21, 1063; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 100.

Sherman u. A., Bestimmung des Stickstoffs in Futtermitteln und Düngstoffen nach Kjeldahl. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 102 u. 1268.

Jean Effront, Quantitative Bestimmung von Ammoniak und Proteinstickstoff im Wasser mittels Hypochloritlösung. Mon. scientif. 1904. 18, 669; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1147.

L. Débourdeaux, Bestimmung des Stickstoffs in Form von Ammoniak mit Hilfe von Kaliumthiosulfat und Kaliummonosulfid. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 26.

Aumann, Über den Knösel-Dünger. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 96 u. 294.

K. Zimpell, DRP. 170807 v. 31. März 1904 (12k): Sättigungsapparat zur Gewinnung von Ammoniumsulfat in kontinuierlichem Betriebe (siehe 1903). J. Gasbel. 1905, 48, 683; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1106; 1907, 974.

H. v. Dahmen, Amerik. Pat. 770046 u. 770047 v. 13. Sept. 1904: benutzt Ammoniaksalpeter und Aluminium zur Herstellung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 189.

Gardner und North, Über die Haltbarkeit der Ammoniumoxalatlösungen. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 220.

V. Castellana, Methode, um Stickstoff in organischen Substanzen aufzufinden. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 222.

E. Jalowetz, Verteilung des Stickstoffs in der Gerstenpflanze. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 504.

G. Reininger, DRP. 166719 v. 19. Mai 1904 und 168939 v. 28. Mai 1904 (10a): Erhöhung der Cyan- und Ammoniakausbeute aus Verkohlungsöfen. Chem. Ind. 1906, 73 u. 208; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1972.

G. Reininger, DRP. 167033 v. 16. Sept. 1904 (18a); Erhöhung der Ausbeute an Cyan- und Ammoniumverbindungen beim Hochofenbetrieb. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 931.

J. Rudeloff, DRP. 166427 v. 4. Sept. 1904 (12k) sättigt die Dämpfe einer Denitriereinrichtung (Kochtrommel) mit Ammoniak, und hofft dadurch nitritfreies Ammoniumnitrat herzustellen. Chem. Ind. 1906, 39; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1941.

Carl Francke, DRP. 169444 v. 4. Juni 1904 (12k), Kolonnenapparat zur Destillation von Ammoniakwasser. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1971. Und DRP. 165309 v. 5. Juni 1904. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 589.

Carl Menzel Söhne, DRP. 165098 v. 28. Aug. 1904 (12k): Apparat zum Mischen und selbsttätigen Verteilen von Kalkmilch auf mehrere Apparate zur Destillation von Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 588.

H. C. Woltereck, DRP. 169032 v. 19. Okt. 1904 (12k), will Luft, Wasserdampf und Ammoniak auf glühende Holzkohle einwirken lassen, um Cyanwasserstoff zu erzeugen. Chem. Ind. 1906, 202; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1781.

G. E. Cassel, DRP. 175480 v. 2. Sept. 1904 (12k), Überführung des bei der Behandlung von Luft mit elektrischen Entladungen entstehenden Gasgemisches in Ammoniak. Chem. Ind. 1906, 555; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 761.

Heinrich Claas, DRP. 163658 v. 16. Sep. 1904 (26d), Tropfapparat für Gaswasser. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 587.

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G., DRP. 166747 v. 6. Okt. 1904 (12k): Gewinnung von Ammoniak aus Gaswasser. Chem. Ind. 1906, 73; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1971.

Curtius und Harvey, Engl. Pat. 6353 v. 9. Nov. 1904, benutzen Ammoniumperchlorat zur Herstellung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 752.

A. Müller-Jacobs, Amerik. Pat. 777125 v. 13. Dez. 1904, benutzt Ammoniumpikrat zur Herstellung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 751.

Heinrich Koppers, DRP. 181846 v. 20. Okt. 1904 (26d): Gewinnung der Nebenprodukte aus Gasen der trockenen Destillation usw. (Ammonsulfat). Zeitschr. angew. Chem. 1908, 117.

Heinrich Koppers, DRP. 176612 v. 20. Dez. 1904 (10a), Zusatz zu 174323 v. 20. Dez. 1904. Koksofen mit Einrichtungen zur Umstellung des Zuges. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1071.

Carl Kaiser, DRP. 181657 v. 25. Dez. 1904 (12k); Franz. Pat. 350966; Italien. Pat. 75328: Ununterbrochene Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen. Er leitet über erhitztes Calcium abwechselnd Stickstoff und Wasserstoff. Das Calciumhydrür gibt mit Stickstoff sowohl Ammoniak als auch Calciumnitrid; dieses gibt mit Wasserstoff Ammoniak und Calciumhydrür. Das Baryum verhält sich anders: Das Baryumhydrür gibt mit Stickstoff nur Baryumnitrid und Wasserstoff. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1762; 1907, 1376; Chem. Ind. 1907, 132.

Kaiser, Franz. Pat. 350966; Ital. Pat. 75328: Darstellung von Ammoniak durch abwechselnde Bildung von Magnesiumnitrid und Magnesiumhydrür. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1762.

Besprechung der Ammoniaksynthese nach H. C. Woltereck. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1717.

J. Bronn, Verflüssigtes Ammoniak, 1905, Springer. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 523.

Page, Fabrikation von wasserfreiem Ammoniak. Amer. Eng. Chicago 1905, 42, 682.

Berg und Sherman, Bestimmung von Ammoniak in Milch. J. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 124.

Braun, Quantitative Bestimmung von Ammoniak in Seifen. Seifenfabr. 1905, 25, 528.

Raps beklagt sich über den hohen Gehalt des schwefelsauren Ammoniaks des Handels an freier Schwefelsäure, der zuweilen bis auf 2 Proz. steigt. Chem. Ind. 1905, 505.

Thomas und Dugan, Improved form of ammonia stills. J. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 279.

Gerhardt, Tabellen zur Berechnung von Ammoniak-Superphosphaten. Chem.-Ztg. 1905, 29, 194.

Schucht, Untersuchung des Ammoniak-Superphosphats. Chem. Ind. 1905, 505.

Immendorff und Thielebein, Die Verwertung des Luftstickstoffs für landwirtschaftliche Zwecke mit besonderer Berücksichtigung des Kalkstickstoffs und seiner Düngewirkung. Fühlings landw. Ztg. 1905, 54, 787.

Fabrikation von Calciumcyanamid und Cyanüren. Gén. civ. 1905, 47, 293.

Löhnis, Zersetzung des Kalkstickstoffs im Boden und über die beteiligten Bakterienarten. Zentralbl. Bakt. 1905 (2), 14, 87.

Otto N. Witt, Über Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. Chem. Ind. 1905, 699 bis 707; 1906, 85.

Schneidewind und Meyer, Über die Wirkungen der Düngung mit Ammoniak und Salpeter auf Kartoffeln und Hafer. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 868 (Ref.); 1906, 148.

Schneidewind, Stalldüngerbehandlung. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1905, 34, 727.

Böhme, Konservierung und Wirkung des Harnstickstoffs. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1905, 34, 300.

Jackson und Northall-Laurie, Einwirkung von Kohlensäure auf Ammoniak. J. Chem. Soc. 1905, 87, 433; Apotheker Ztg. 1905, 20, 373.

Hugo Bauer findet, daß wässerige Lösungen von Ammoniumbromid und -chlorid infolge hydrolytischer Spaltung sauer reagieren. Pharm. Ztg. 50, 133; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 902.

Veley, Hydrolyse von Ammoniaksalzen. J. Chem. Soc. 1905, 87, 26.

Walden, On the acid oxalates of ammonium. Amer. Chem. Journ. 1905, 34, 147.

Ost und Kirschten, Analyse eines Buebschen Cyanschlammes. J. Gasbel. 1905, 48, 874.

R. Perotti, Bestimmung des Cyanamids durch Ammoniaksilbernitratlösung. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 906; 1906, 488.

Braune, Über Cyankalium und die Stickstoffreaktionen im Hochofenprozeß. Österr. Z. Berg. Hütt. 1905, 53, 153.

Entwicklung der Fabrikation künstlicher Düngmittel. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 129 und 321.

R. Salvadori, Reaktion des Ammoniaks auf Calciumcarbid. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1713.

Perman, Die direkte Synthese des Ammoniaks. Proc. Roy. Soc. 1905, 76, 167; Chem. News 1905, 91, 283.

Baxter und Hickey, Pure Nitrogen from nitrous and nitric oxides and ammonia. Am. Chem. J. 1905, 33, 300.

Matignon und Trannoy, Verbindungen des Samariumchlorürs mit Ammoniak. Compt. rend. 1905, 140, 141.

Guignes, Über Salze des Chinins und des Ammoniaks. J. pharm. chim. 1905 (6), 22, 303.

Horn und Taylor, Cuprammoniumsulfat. Chem. News 1905, 91, 50.

Giolitti und Vecchiarelli, Carbonato doppio di uranile e d'ammonio. Gaz. chim. it. 1905 (25), 2, 170.

Matuschek, Über Einwirkung von Chlorammonium auf Kaliumferricyanid. Chem.-Ztg. 1905, 29, 439.

F. Haber und van Oordt, Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen durch Einwirkung von Wasserstoff auf Calciumnitrid. Zeitschr. anorg. Chem. 1905, 43, 111; 44, 341; 47, 42; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1905; 1906, 341.

White und Melville, Zersetzung von Ammoniak in hoher Temperatur. J. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 373.

Tutton, Beziehung des Ammoniums zu den Alkalimetallen. J. Chem. Soc. 1905, 87, 1123.

Franklin, Reaktionen in flüssigem Ammoniak. Z. anorg. Chem. 1905, 46, 1.

Hantzsch, Konstitution der Ammoniumsalze. Ber. chem. Ges. 1905, 38, 2161. Über Oxonium- und Ammoniumsalze. ib. 2143.

Cain, Konstitution der Ammoniumsalze. Ber. chem. Ges. 1905, 38, 2715.

Gadamer, Über Pseudo-Ammoniumbasen. Arch. Pharm. 1905, 243, 12 und 43.

Ruff und Geisel, Über Sulfammonium und seine Beziehungen zum Schwefelstickstoff. Ber. chem. Ges. 1905, 38, 2659; Chem.-Ztg. 1905, 29, 1027.

Rupp und Rößler schlagen vor, Ammoniumsalze mit Alkalihypobromit zu titrieren. Arch. Pharm. 1905, 243, 104; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1774.

Hantzsch und Stuer, Reaktionsprodukte aus Ammoniak und Sulfurylchlorid. Ber. chem. Ges. 1905, 38, 1022.

E. Merck, Prüfung der chemisch reinen Reagentien. Darmstadt 1905.

de Saporta bestimmt den Nitrat-Stickstoff als NO_2, indem er die Nitratlösung bei Gegenwart von Eisenchlorür mit Salzsäure kocht. La Nature 1905, 33, 1, 322.

Jean Maréchal, DRP. 170409 v. 14. Januar 1905 (26d), reinigt das Ammoniakwasser, welches zum Waschen von Leuchtgas gedient hat, durch Einblasen ozonisierter Luft. Chem. Ind. 1906, 289; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 762.

Delépine, Über Zersetzung von Ammoniumsulfat durch heiße Schwefelsäure in Platingefäßen. In Chloroplatinaten läßt sich der Stickstoff nicht gut nach Kjeldahl bestimmen. Compt. rend. 1905, 141, 886.

Torfkoks-Gesellschaft, DRP. 176364 u. 176365 v. 15. Januar 1905 (10a). Verkokung wasserreicher Braunkohle, Torf usw. Zusatz zu 158032 v. 27. Juni 1903. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1071.

Walter Feld, DRP. 177172 v. 2. Febr. 1905 (12) und Zusatz 178620 v. 5. Nov. 1905: Fabrikation von Ammoniumnitrat. Chem. Ind. 1906, 603 und 627.

N. Ceipek, Belg. Pat. 182618 v. 20. Febr. 1905, er will seinem Sprengstoff von 1900 noch Aluminium zusetzen. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1066.

A. W. Browne, Neue Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure. Ber. d. d. chem. Ges. 1905, **38**, 1825; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1065.

A. W. Browne, Über Wasserstofftrinitrid und Hydrazin. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1268.

E. Schulze, Über die in landwirtschaftlichen Kulturpflanzen enthaltenen nicht proteïnartigen Stickstoffverbindungen. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1542.

Ausbeutung des Verfahrens von Woltereck (1903) in Irland: Electr. Rev. 1905, **56**, 721; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1765.

Albert Neuburger, Die Verwertung des Luftstickstoffs zur Herstellung von Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1763.

P. Dupré, Über Ammoniumoxalat und seine Verwendung zu Sprengpulver. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1824.

K. Andrlik, Über den schädlichen Stickstoff in der Zuckerrübe. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1825.

Franklin und Kraus, Über die elektrische Leitungsfähigkeit von Ammoniaklösungen. J. Amer. Chem. Soc. 1905, **27**, 191.

C. A. Kraus, Eigenschaften der Metallammoniumlösungen. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1859.

A. Noyes und Y. Kato, Hydrolyse des Ammoniumacetats. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1859.

C. E. Bichel, Über Aluminium in Sprengstoffen. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1889. Vgl. die Gegenschrift des Pulverwerks Felixdorf, Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 252.

Trillat und Turchet, Kolorimetrischer Nachweis von Ammoniak als Jodstickstoff. Compt. rend. 1905, **140**, 374; Pharm. Zentralh. 1905, **46**, 961; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 98.

Trillat und Sauton, Aufsuchung von Ammoniak in Milch. Bull. soc. chim. 1905 (3), **33**, 719.

Philippe A. Guye, Untersuchungen über die Theorie der Stickstoffverbrennung. Chem. Ind. **1905**, 699; **1906**, 85.

Guye und Pintza, Die Dichten von Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoffoxydul. Compt. rend. 1905, **141**, 51.

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges., Engl. Pat. 6361 v. 25. März 1905, benutzt Ammoniaksalpeter zur Herstellung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1057.

G. Roth in Wien, Engl. Pat. 6651 v. 29. März 1905, benutzt Ammonsalpeter zur Herstellung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 153.

Heinrich Hermann, DRP. 176072 v. 27. April 1905, benutzt Ammonsalpeter zur Herstellung von Sprengstoffen. Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 243.

Ireland und Sugden, DRP. 176616 v. 30. April 1905 (12k), Zusatz zu 175401 v. 1903, wollen, nachdem die Ammoniakbildung in Gang gekommen ist, statt des Wasserdampfes fein verteiltes Wasser einführen, um die Temperatur unter 500° C zu halten. Chem. Ind. **1907**, 64; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1376.

Walter Feld, DRP. 178635 v. 14. Mai 1905 (26): Gewinnung von Cyan aus Gasen mit Hilfe von Eisen. Chem. Ind. **1906**, 663.

Jarman und Brereton, Verwendung von Ammoniak in der Cyanidlaugerei. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 107.

Oberbayerische Kokswerke, DRP. 175786 v. 21. Mai 1905 (10a): Stufenschachtofen zur Verkokung von Torf. Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1072.

Otto Schmidt, DRP. 176080 v. 1. Juni 1905 (12), behandelt Nitride des Calciums oder Magnesiums mit Soda, Kohle und Stickstoff, um Cyannatrium darzustellen. Chem. Ind. **1906**, 574. Nach dem DRP. 180118 v. 10. Okt. 1905 will er Natriummetall statt der Soda benutzen. Chem. Ind. **1907**, 64.

Franz Brunck, DRP. 181384 v. 30. Juni 1905 (26d): Abscheidung von Ammoniak in fester Form aus heißen Gasen durch Waschen mit konzentrierter Säure. Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 2043.

Rob. Imperiali, Engl. Pat. 14545 v. 14. Juli 1905, benutzt Ammonsalpeter zur Herstellung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 153.

O. Silberrad, Engl. Pat. 18692 v. 15. Sept. 1905: Benutzt Ammoniaksalpeter zu Sprengstoffen. Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1191.

Stutzer und Rothe, Über die Wirkung einiger Mikroorganismen des Bodens auf Ammoniumsulfat und auf Salpeter. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1395; **1906**, 717.

M. Nagaoka, Verhalten der Reispflanze gegen Nitrate und Ammoniaksalze. Letztere wirken günstig, erstere nicht. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 147.

Berichte über die Einflüsse der Stickstoffdüngung auf Feldfrüchte. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 146—147.

Kühn, Über Düngerindustrie. Deutschland erzeugte in 1905: 75—100000 t Ammonsulfat. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 462. Genaueres ib. S. 1569.

ibbs, Die Siedepunkte von Ammoniak, Methylamin, Chlormethyl und Schwefelmer. Chem. Soc. 1905, 27, 851; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 341.
:ker, Über quartäre Ammoniumsalze. Ber. chem. Ges. 1905, 38, 1144 und :. angew. Chem. 1906, 433; 1907, 202.
ray, Atomgewicht des Stickstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 485.
p benutzt Jodlösung, um Cyanide, Rhodanide und Chloride zu titrieren und Zeitschr. angew. Chem. 1906, 487.
er und Artus, Bestimmung des Ammoniaks im Trinkwasser. Sie ziehen die Schloesing-Neßler derjenigen von Trillat und Turchet vor. Bull. 905 (3), 33, 745; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 677.
elhoff, Düngungsversuche mit Kalkstickstoff. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 716. Düngungsversuche mit Kalkstickstoff. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 717.
ipf, Bildung von Salpetersäure aus Ammoniumsulfat. Ber. chem. Ges. 1905,

ipf, Oxydation von Ammoniak durch Alkalipersulfat in alkalischer Lösung. es. 1905, 38, 3972; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 759.
uller, Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in Cyaniden. w. Chem. 1906, 764.
annasch, Vertreibung von Ammoniaksalzen aus Lösungen. Zeitschr. angew. 767
:lt, Fabrikation von Ammoniumsulfat und Benzol. Iron und Coal 1905, 71, 836.
n beschreibt Rowlands Apparat zur Konzentration von Ammoniakwasser. J. 905, 89, 841.
ichel, Franz. Pat. 356845 v. 10. Juli 1905, benutzt Ammoniaksalpeter zur nes Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 355.
ichel, Untersuchungen über Zündung von Sprengstoffen, darunter auch von ımmoniaksalpeter. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 354.
b und Ammonal Explosives Co., Engl. Pat. 16514 v. 14. Aug. 1905, beıiaksalpeter zur Herstellung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1974.
Volpert, Franz. Pat. 357628 v. 9. Sept. 1905: Sicherheitssprengstoff für ruben, enthaltend Ammonsalpeter und Salmiak. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1056.
d und Sugden, DRP. 180141 v. 6. Okt. 1905 (12), Zusatz zu 175401 v. 1903, es Torfes beliebige Kohle bei etwa 400° C benutzen. Chem. Ind. 1907, 64.
ow, Amer. Pat. 801728 v. 10. Okt. 1905, erzeugt Ammoniumcyanid, Cyanre usw. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 927.
nir Stanek, Verbesserung des Verfahrens zur Stickstoffbestimmung in Amin- Zuckerind. Prag 1905, 10, 108; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 961.
l, Die Verarbeitung des Ammoniakwassers. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1105.
n Eyndhoven, DRP. 170554 v. 21. April 1905 (12k): Nutzbarmachung g der Abgase der Ammoniumsulfat- und Salmiakfabrikation. Zeitschr. angew. 972.
e, Elektrolytische Oxydation des Ammoniaks. Ber. chem. Ges. 1905, 38, 828.
ler und Spitzer, Elektrolytische Oxydation des Ammoniaks und ihre Abn Anodenmaterial. Zeitschr. Elektrochem. 1905, 11, 917; Zeitschr. angew. Chem.

ler und Spitzer, Elektrolytische Oxydation von Ammoniak zu Nitrit. Ber. 905, 38, 778 und 1188.
pek, DRP. 181991 v. 21. Juni 1905 (12): Darstellung von Aluminiumstickstoff- aus Aluminiumcarbid und Stickstoff. Das Produkt gibt mit kochendem Wasser off in Form von Ammoniak ab. Chem. Ind. 1907, 158.
Zusatz DRP. 181992 v. 15. April 1906 wird noch eine Zumischung von Salz- Schwefeldioxyd zum Stickstoff empfohlen. Chem. Ind. 1907, 158.
weiteren Zusatz DRP. 183702 v. 24. Nov. 1905 will er dem Aluminiumcarbid Nitrid beimischen, oder ihm noch ursprüngliche Tonerde und Kohle beige- Chem. Ind. 1907, 213.
r, DRP. 188814 v. 13. Okt. 1905. Darstellung von reinem konzentriertem s Gaswasser.
lekind & Co., DRP. 184144 v. 22. Okt. 1905 (12): Darstellung von Ammo- Ammoniumsulfat und Natriumnitrat, unter Anwendung eines Überschusses des em. Ind. 1907, 237.
chke in Hamburg, Engl. Pat. 25780 v. 11. Dez. 1905, benutzt Ammoniakherstellung von Sprengstoffen. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 356.
uere Koksöfen von H. Koppers und anderen. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 115.
er Feld, DRP. 185419 v. 13. Dez. 1905 (26d): Will Ammoniak aus Destillattels Magnesiumsalzlösungen auswaschen. Chem. Ind. 1907, 316; Zeitschr. an- 908, 118.

H. E. Walters, Anwendung von Ammoniumpersulfat zur Bestimmung von Chrom im Stahl. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 70.

Macleod und Haskins, Bestimmung der Carbamate. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 81.

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G., DRP. 175849 v. 31. Dez. 1905 (26d): Doppelgaswasser zur Abscheidung von Naphtalin und Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 2042.

T. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Aufl. Berlin 1906. Parey.

Böhmer, Anleitung zur Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe, 1906.

W. Bertelsmann, Die Technologie der Cyanverbindungen, 1906.

D. Stavorinus, Tüpfelreaktion bei der Cyanbestimmung mit Eisenchlorid. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 615.

F. Volpert, Belg. Pat. 189236 v. 6. Januar 1906, Engl. Pat. 10424 v. 30. Mai 1906, benutzt Ammoniaksalpeter und Ammoniumphosphat zur Herstellung von wetterfesten Sprengstoffen. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1056.

G. Grobert, Belg. Pat. 189271 v. 8. Januar 1906, will wetterfeste Sprengstoffe mit Ammoniumperchlorat und Fett oder Harz herstellen. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1056.

Über Gasgeneratoren. „Braunkohle" 1906, 3, 33; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1070.

A rational process for obtaining ammonia and salammoniac by the utilization of residuary and waste products. Scient. Amer. Suppl. 1906, 61, 25314.

Fabrication d'ammoniaque. Génie civile 1906, 48, 195.

Sulphate of ammonia making at Hayward's Heath. Journ. Gas Light. 1906, 96, 740.

Warth, Use of gypsum for the recovery of ammonia as a by-product in coke making. Chem. News 1906, 93, 259.

Grossmann, Avoidance of noxious effluents in The manufacture of sulphate of ammonia. Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, 25, 411.

Chemische Fabrik Schlempe, DRP. 181508 v. 17. Januar 1906 (12): Gewinnung von Cyanverbindungen aus Schlempe. Chem. Ind. 1907, 132.

Alb. Buisson, Über die Neßlersche Reaktion und ihren Wert bei der Bestimmung des Ammoniaks im Wasser. Journ. Pharm. Chim. 1906, 24, 289; Compt. rend. 143, 289; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 801.

Watteyne und Stassard führen 8 Sprengstoffe an, die Ammoniumnitrat enthalten und zum Gebrauch in belgischen Kohlengruben zugelassen sind. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 591, 896 u. 1234.

Adolph Frank, Über die direkte Verwertung des Stickstoffs der Atmosphäre zur Darstellung von Düngemitteln etc. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 835—840.

E. Riegler schlägt Ammoniumtrijodat als Urtitersubstanz vor. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 845.

Beccari, Über die Bestimmung des Ammoniaks in tierischen Flüssigkeiten. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 918.

Linder, Analysis of ammoniacal liquors from Gasworks. J. Gas Light. 1906. 95, 642. Auch in den Annual Reports by the Chief Inspector of Alkali-works.

Procter and Mac Candlish, Estimation of ammonia in used lime liquors in tanning works. J. Soc. Chem. Ind. 1906, 25, 254.

Lucion et Paepe, Analyse de l'ammoniaque anhydre. Bull. Soc. chim. Belge 1906, 20, 347.

F. Foerster, Über Aklivierung des Stickstoffs, z. B. Bindung durch Magnesium und Darstellung von Ammoniak aus dem Magnesiumnitrid. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1016.

A. Coehn, Über Ammonium. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1019.

Coehn, Demonstration elektrischer Erscheinungen beim Zerfall des Ammoniums (Analogie zu den Erscheinungen der Radioaktivität). Z. Elektrochem. 1906, 12, 609.

Ludwig Schucht, Die chemische Düngerindustrie. Braunschweig 1906. Vieweg. (Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1435.)

M. Hoffmann, Düngewirkung der Luftstickstoffpräparate (N-Dünger, Kalksalpeter, Kalkstickstoff und Stickstoffkalk von Polzenius, DRP. 163320). Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1332.

Bericht über die Fortschritte der Düngerindustrie 1905. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1390.

N. Caro, Vortrag in Nürnberg über Ammoniakgewinnung nach Monds Verfahren. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1077.

Nicodem Caro, Über heimische Stickstoffquellen mit Statistik. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1569.

H. Kaserer, Über Oxydation des Ammoniaks durch Stickstoffbakterien. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1681.

F. Strohmer und O. Fallada, Über Zerfall des Chlorammoniums in wässeriger

:haroselösung. Österr.-Ung. Z. f. Zuckerind. 1906, 35, 168; Zeitschr. angew. Chem. 7, 1121.

Naumann und Rücker, Hydrolyse von Ammoniumsalzen. Journ. prakt. Chem. 5, 74, 249.

Moody, Hydrolysis of salts of ammonium in the presence of iodides and iodates. m. Journ. Science 1906, 22, 379.

Hill, Hydrolysis of ammonium salts by water. Journ. Chem. Soc. 1906, 89, 1273.

Delépine, Décomposition du sulfate d'ammonium par l'acide sulfurique à chaud en ence du platine. Bull. Soc. Chim. 1906, 3, 35, 8.

K. Windisch, Wandlung der Stickstoffsubstanzen in der Brennerei und Brauerei. ıchr. angew. Chem. 1906, 1682.

J. Hasenbäumer, Schädlichkeit der Cyanverbindungen (Cyankalium und Rhodanıonium) für die Fischzucht. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1869.

Rob. Imperiali, Franz. Pat. 364948 v. 22. Febr. 1906, benutzt Ammonsalpeter zur ıtellung eines Sprengstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1974.

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G., Engl. Pat. 17891 v. 9. Aug.); Franz. Pat. 370132 v. 1. Okt. 1906: Verwendung von Ammoniaksalpeter zur Herstellung Sprengstoffen. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1191, 1192.

G. Reschke, Engl. Pat. 20309 v. 12. Sept. 1906: Sprengstoff mit Ammoniumnitrat. ıchr. angew. Chem. 1907, 1195.

Rud. Weyel, Engl. Pat. 21240 v. 25. Sept. 1906: Sprengstoff mit Ammoniumnitrat. ıchr. angew. Chem. 1907, 1192.

Lyons und Broadwell, Amer. Pat. 816928 v. 3. April 1906, erzeugen Borsäure Ammoniak durch Elektrolyse von Boraten. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 261, 280, 282; m. Ind. 1908, 123.

A. Gorianioff, Belg. Pat. 191060 v. 17. April 1906; Franz. Pat. 368585: Synthe- ıes Verfahren zur Darstellung von Ammoniak, Ammonsulfat etc. und Alkalinitraten. Chem. 1908, 123.

O. Angelucci, Synthese von Ammoniumcarbonat aus Acetylen und Stickstoffoxyd. Gasgemisch streicht bei 400° C über Platinschwamm. Gaz. chim. ital. 36, (II), 517; ıchr. angew. Chem. 1907, 1109; Chem. Ind. 1908, 127.

P. v. d. Forst, DRP. 182084 v. 1. Mai 1906 (26): Abscheidung von Cyan, Blaue und Rhodanverbindungen aus Gasgemengen durch Waschen mit ammoniakalischen ungen. Chem. Ind. 1907, 217; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1624.

H. C. Woltereck, Franz. Pat. 345399 mit Zusatz v. 22. Mai 1906; Engl. Pat. 28963 28964 v. 5. Dez. 1906: Herstellung von Ammoniak (vgl. 1904).

Eschweiler und Woltereck wollen in Irland eine Fabrik bauen, um Ammoniak hetisch darzustellen, indem sie Luft und Wasserdampf über glimmenden Torf streichen en. Electr. Rev. 56, 721; Chem. Ind. 1906, 508.

The Solvay Process Comp. in New York, Amer. Pat. 805581: Heiße Chloriumlösung von 40° Bé wird mit trockenem Ammoniakgas und Kohlensäure behandelt. ıei fällt Calciumcarbonat in Form von Arragonit aus, während Chlorammonium in ung geht. Letzteres kann man durch Dekantieren und Abkühlen gewinnen. Chem. Ind. 8, 127.

Bredemann, Gewinnung von Ammoniak und Salpeter aus Torf. „Umschau", Frank- a. M. 1906, 834.

Walter Feld, Franz. Pat. 360528; Belg. Pat 194316 v. 15. Sept. 1906: Verfahren, Ammoniak aus Destillationsgasen auszuwaschen. Chem. Ind. 1908, 124.

A. Fillunger, Engl. Pat. 11077 v. 1906; Österr. Pat. 27071: Gewinnung von Ammok aus Gaswasser. Chem. Ind. 1908, 125.

Ernst Heuß-Nied, Kontinuierlich arbeitende Ammoniakdestillationsapparate für benproduktkokereien. Zeitschr. chem. Apparat. Kunde 1906, 1, 633; Zeitschr. angew. em. 1907, 282.

R. Wedekind & Co., Engl. Pat. 19465 v. 1906: Fabrikation von Ammoniumsulfat und triumnitrat.

L. Roth, Belg. Pat. 195847 v. 30. Nov. 1906: Verwertung des Luftstickstoffs.

A. F. Kimberly und Roberts, Methode für die direkte Bestimmung von organiıem Stickstoff nach dem Kjeldahlschen Verfahren. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 77.

E. Wedekind, Über asymmetrische Ammoniumsalze. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 109.

Edward Hart, berichtet über das Vorkommen von Borsäure in Kalifornien und in skana, wo auch Ammonsulfat gewonnen wird. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 280.

L. M. Dennis und Helen Isham, Über Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Überıung in Salmiak. Trans. Amer. Chem. Soc. Ithaca 28. Juni 1906, nach Science 24, 241; itschr. angew. Chem. 1907, 283; 1908, 404.

Otto Schmidt und R. Böcker, Über die Oxydation von Ammoniak zu Stickstoffterstoffverbindungen. Ber. chem. Ges. 1906, 1366; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 283.

Blau and Wallis, Oxydation von Ammoniakderivaten durch Übermangansäure. Liebigs Ann. 1906, **345**, 261.

Besson et Rosset, Action du peroxyde d'azote sur l'ammoniaque et quelques sels ammoniacaux. Compt. rend. 1906, **142**, 633.

Pohl, Zersetzung von Ammoniak und Bildung von Ozon durch stille elektrische Entladungen. Ann. d. Phys. 1906, **21**, 879.

W. Ostwald, Über die Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak. Berg- und Hüttenmännische Rundschau, Kattowitz 20. Dez. 1906.

A. Peters, Neuerungen an Ammoniakgewinnungsanlagen. Journ. Gasbel. Wass. 49, 163; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 665; Chem. Ind. 1908, 126.

H. Volkholz, Notiz zu Stickstoffbestimmung nach Jodlbaur. Chem.-Ztg. 1906, 30, 370; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 960.

E. Grafe, Ammoniakbestimmung in tierischen Geweben. Zeitschr. physiolog. Chem. 1906, **48**, 300; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1116.

J. G. Lipman, Chemische und bakteriologische Faktoren bei der Ammoniakbildung des Bodenstickstoffs. Transactions Am. Chem. Soc. Ithaca 1906; Science 1906, 24, 195; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 969.

Haselhof, Thomas-Ammoniak-Phosphatkalk, ein neuer Mineraldünger. Fühlings Ztg. 1906, **55**, 257.

Bachmann, Versuche mit Thomas-Ammoniak-Phosphat. Fühlings Ztg. 1906, 55, 808.

H. Rößler, Gefäß- und Feldversuche mit Kalkstickstoff. Zentralbl. Agrik. Chem. 1906, **35**, 87; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 969.

Eduard Donath und Karl Frenzel, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs. Wien 1907. Franz Deuticke.

G. W. Ireland und H. S. Sugden, DRP. 180141 v. 4. Januar 1907 (12k), Zusatz zu den Patenten von 1903 und 1905. Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und Wasserdampf über glühenden Torf. Als beste Temperatur hat sich 400° C herausgestellt; aber Temperaturen von 300—500° C zulässig. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 28. Statt des Torfes beliebige kohlenstoffhaltige Stoffe zu nehmen. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1376; Chem. Ind. 1908, 123.

Société J. Jean & Cie, Franz. Pat. 372171: Treiben Ammoniak aus Flüssigkeit durch einen Luftstrom aus. Chem. Ind. 1908, 125.

A. Frank, Über Gewinnung von Ammonsulfat aus den Borsäurequellen Toskanas. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 261.

A. Frank, Über Gewinnung und Verwendung von Torf zu Heizzwecken und zur direkten Krafterzeugung, unter gleichzeitiger Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1592.

N. Caro, Über die Zusammensetzung des Torfes und die Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1595.

G. Erlwein, Über Kalkstickstoff und sein Verhalten im Erdboden. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 351.

Wilh. Bertelsmann, Technologie der Cyanverbindungen, 1907.

H. Koppers, DRP. 181846; Amer. Pat. 846035 v. 5. März 1907 und 862976 v. 13. Aug. 1907: Gewinnung von Ammoniak aus Gasen. Chem. Ind. 1908, 124.

Gesellschaft für Stickstoffdünger, Belg. Pat. 198691 v. 30. März 1907; Franz. Pat. 375979 v. 22. März 1907: Herstellung von Ammoniak.

W. Feld, Franz. Pat. 369258; Amer. Pat. 851349 v. 23. April 1907; Engl. Pat. 18505 v. 22. Aug. 1906: Extraktion von Ammoniak aus Gasen. Chem. Ind. 1908, 124.

Handelsbewegung in schwefelsaurem Ammoniak. Chem. Ind. 1907, 286.

Gaillot und Brisset, Franz. Pat. 375792 v. 23. Mai 1907: Umwandlung des im Torf enthaltenen Stickstoffs in Ammoniak.

Nernst, Über Dissoziation des Ammoniaks. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1017.

W. Nernst, Über Ammoniakgleichgewicht zwischen $2NH_3 = 3H_2 + N_2$. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 521.

Stoklasa fand Salmiak in der jüngsten Vesuvlava. Soc. chim. Paris 1907; Umschau 1907, 560.

E. Naumann, Belg. Pat. 200501 v. 15. Juni 1907; Franz. Pat. 378445 v. 8. Aug. 1907: Herstellung von Ammoniumsalz durch Einwirkung von Kochsalz auf Ammoniumsulfat in wässeriger warmer Lösung.

J. Effront, Belg. Pat. 201012 v. 15. Juli 1907; Amer. Pat. 868976 v. 22. Okt. 1907; Franz. Pat. 382689 v. 12. Dez. 1907: Gewinnung von Ammoniak aus den Rückständen der Brennerei der Zuckerfabrikation (Schlempe); durch Gärung stickstoffhaltiger Stoffe. Zusatz Belg. Pat. 203643 v. 15. Nov. 1907.

F. Duvieusart, Belg. Pat. 201133 v. 15, Juli 1907: Herstellung von Chlorammonium, Natriumsulfit und Natriumhydrosulfit.

Deutsche Statistik: Chem. Ind. 1907, 461.

Paul Ehrenberg, Die Bewegung des Ammoniakstickstoffs in der Natur. Berlin 1907. Paul Parey. 9 M. (Zeitschr. angew. Chem. 1907, 2059.)

Caspari, Nydegger und Goldschmidt, Amer. Pat. 864513 v. 27. Aug. 1907: Herstellung von Ammoniumnitrat. Übertragen an R. Wedekind & Co. in Uerdingen.

Albert Buisson, Über die Bestimmung des Ammoniaks in Wässern. Journ. Pharm. Chim. 1906, 24, 289; 1907, 25, 326; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 801 und 1987.

E. Haselhoff, Thomas-Ammoniak-Phosphatkalk, ein neuer Mineraldünger. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1907, 36, 277; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 159.

Josef Schmidt, Ein neuer Destillierapparat für Stickstoffbestimmungen mit Luftkühlung. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 2027.

R. Fousset, Franz. Pat. 382269 v. 28. Nov. 1907: Apparat zur Herstellung von Ammoniumsalzen in der Kälte.

Max Mayer und V. Altmayer, Über die Bildung von Ammoniak bei der trockenen Destillation der Steinkohle. Journ. Gasbel. Wass. 1907, 50, 25, 49; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 2036.

Andrew Short, Über den Verbleib des Stickstoffs der Steinkohle von Durham bei der trockenen Destillation. Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, 581; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 111.

Soc. Solvay & Cie, Engl. Pat. 16786 v. 19. Dez. 1907: Koksöfen.

Whitehouse, Belg. Pat. 204535 v. 31. Dez. 1907: Herstellung von Ammoniak und Chlor oder Chlorwasserstoffsäure aus Chlorammonium. Vgl. Witt 1885.

W. Feld, Belg. Pat. 204664, 204696, 204719 v. 31. Dez. 1907: Extraktion von Ammoniak aus Steinkohlengas mit Hilfe von Säuren und Salzlösungen.

A. Halstead, Bericht über das Verfahren von Wolteréck zur Gewinnung von Ammoniak aus Torf. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 404.

V. Hölbling und J. Preiß, Literaturbesprechung. Chem. Ind. 1908, 123.

So umfangreich die hier angeführte Literatur über Ammoniak auch ist, kann sie doch nicht den Anspruch erheben, vollständig zu sein. Die Lücken können indessen aus den angeführten Spezialwerken über Ammoniak ergänzt werden. Eine Quelle ist unerwähnt geblieben, weil sie seit 1863 fast in jedem Jahre hätte genannt werden müssen: Die Jahresberichte des Oberinspektors der chemischen Fabriken Englands unter den Alkali-Akten. Dort finden sich fortlaufende, sehr umfangreiche Untersuchungen über Gaswasser. So z. B. namentlich im 33. Jahresbericht über 1896, S. 19 und 20, und im 34. Jahresbericht über das Jahr 1897, S. 32. In dem Jahresbericht über das Jahr 1905 [1]) wird S. 25—62 eine sehr eingehende Arbeit von Linder über die Analyse und die Zusammensetzung der Gaswässer mitgeteilt, die wohl als eine zusammenfassende Darstellung aller bisher veröffentlichten Arbeiten gelten darf.

Die Gewinnung von Ammoniak aus verschiedenen Quellen, die Fabrikation von Ammoniaksalzen und die ganze Technologie des Ammoniaks ist in den schon angeführten Werken von Lunge-Köhler 1900, von L. Spiegel 1903 und von Donath und Frenzel 1907 so vorzüglich und ausführlich geschildert worden, daß wir einfach auf diese Werke verweisen können. Da es sich hier hauptsächlich um den Salpeter und seinen künstlichen Ersatz handelt, so ist die Technologie der Ammoniaksalze entbehrlich. Wirtschaftlich wichtig dagegen ist die Statistik des Ammoniaks und der Ammoniaksalze, die wir hier folgen lassen.

Statistik über Ammoniak und Ammoniaksalze. Unter den Ländern, die Ammoniak gewinnen, steht Großbritannien an erster Stelle. Nach den Jahresberichten des Oberinspektors der chemischen Fabriken Englands unter den Alkaligesetzen wurden in England folgende Mengen Ammoniak gewonnen, ausgedrückt in Tonnen (zu 1016 kg) Ammoniumsulfat:

[1]) 42. Annual Report on Alkali, etc. Works by the Chief Inspector for the year 1905. London 1906, Eyre et Spottiswoode.

Ammoniakproduktion Englands in Tons Ammoniumsulfat.

Jahr	In Leuchtgas-anstalten	Aus Kohlen-schiefer (Shale)	Bei Koks-Öfen	An Eisen-Hochöfen	Durch Gaserzeuger und Karbo-nisieranstalten	Im ganzen
	t	t	t	t	t	t
1885	—	16200	—	—	—	—
1886	82480	18080	—	3950	2100	106610
1887	85022	21098	—	5098	2678	113896
1888	92896	22072	—	5280	2537	122785
1889	100711	23953	—	6145	2795	133604
1890	102138	24730	—	5064	2325	134257
1891	107950	26600	—	6290	2766	143606
1892	110748	23105	Unter	11000	4973	149826
1893	112179	28485	Gaser-	8833	3265	152762
1894	113634	32891	zeugern	10075	3448	160048
1895	119645	38335	auf-	14588	7083	179651
1896	127498	37822	ge-	16511	9078	190909
1897	132724	37153	führt	17779	10624	198280
1898	129590	37264	5403	17935	6165	196357
1899	133768	38780	7849	17963	7360	205720
1900	142419	37267	10393	16959	6688	213726
1901	142703	40011	12255	16353	5891	217213
1902	150055	36931	15352	18801	8177	229316
1903	149489	37353	17438	19119	10265	233664
1904	150208	42486	20848	19568	12880	245990
1905	155957	46344	30732	20375	15705	269114
1906	157160	48534	43677	21284	18736	289391
1907						

Diese Tabelle zeigt das erfreuliche Bild einer gesund und kräftig aufblühenden Industrie.

Großbritannien führt in der Statistik nur Ausfuhr von schwefelsaurem Ammoniak an. Die kleinen Mengen, die möglicherweise eingeführt werden, gehen mit anderen Chemikalien zusammen. Bis 1904 wurden Salmiak und kohlensaures Ammoniak als Sulfat gebucht.

Ausfuhr von Ammoniumsulfat aus England:
(in Tonnen zu 1016 kg und £).

Jahr	t	£	Verbrauch in England	
			t	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1894	103033	1382393	57015	1,47
1895	112337	1187988	67314	1,71
1896	128081	1061523	62828	1,59
1897	153001	1219740	45279	1,13
1898	137604	1290031	58753	1,45
1899	140332	1556372	65388	1,60
1900	145157	1636678	68569	1,66

Jahr			Verbrauch in England	
	t	£	t	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1901	149 884	1 607 176	67 329	1,61
1902	162 611	1 869 395	66 705	1,59
1903	162 110	1 994 278	71 554	1,69
1904	177 253	2 171 445	64 693	1,51
1905	189 106	2 381 568	75 044	1,74
1906	201 456	2 460 689	87 935	2,01
1907				

ußerdem führte Großbritannien noch folgende Mengen Chlorammo-us (in Cwts zu 50,8 kg und £): (Für 1907 aus Chem. Ind. 1908, 143.)

Jahr	Cwts	£
1904	80 880	107 723
1905	99 269	128 309
1906	130 585	171 853
1907		194 580

ımoniakproduktion Deutschlands, ausgedrückt in Tonnen Ammoniumsulfat.

Nach Caro.[1])

Jahr	Leuchtgas-Anstalten t	Kokereien t		Im ganzen t
1897	14 000	70 000		84 000
1898	14 000	84 000		98 000
1899	15 500	84 500		100 000
1900	16 500	88 500		105 000
1901	17 000	113 000		130 000
1902	18 000	117 000		135 000
1903	20 000	120 000		140 000
1904	21 000	152 000		173 000
1905	22 000	168 000		190 000
1906				200 000
1907				

ɔn der Produktion von 1906 entfallen ungefähr 150000 t auf West-nd 28000 bis 30000 t auf Schlesien. Die Zunahme der Produktion noch rascher, als in England, so daß wir Hoffnung haben dürfen, öße der englischen Produktion bald zu erreichen.

[1]) Nikodem Caro, Über einheimische Stickstoffquellen. Zeitschr. angew. Chem. 1906, hem. Ind. 1907, 286.

Deutsches Reich.

Einfuhr und Ausfuhr von Ammoniaksalzen in Tonnen zu 1000 kg (Sulfat, Carbonat, Salmiak usw.).

Jahr	Einfuhr t	Ausfuhr t	Jahr	Einfuhr t	Ausfuhr t
1872	7 550	540	1883	28 759	1 204
1873	9 850	302	1884	37 228	1 148
1874	12 700	274	1885	35 684	1 134
1875	15 200	391	1886	37 344	1 304
1876	17 800	385	1887	34 915	1 320
1877	24 000	615	1888	37 051	1 420
1878	22 700	352	1889	35 175	1 577
1779	25 500	545	1890	35 236	1 866
1880	34 669	637	1891	32 669	2 650
1881	35 472	823	1892	35 794	2 520
1882	34 900	805	1893	44 057	3 516

Von 1893 an sind die Warenarten mehr spezialisiert. Wir führen sie nach der Zusammenstellung von Gustav Müller Berlin 1902 an mit Vervollständigung bis 1906. (1907 nach Chem. Ind. **1908**, 149.)

Ammoniak-Einfuhr in das Deutsche Reich.

(In Tonnen zu 1000 kg).

Jahr	Ammoniakwasser, Bienenerde, Unterlauge usw.		Ammoniumcarbonat, Salmiak und Salmiakgeist		Schwefelsaures Ammoniak	
	t	Wert in 1000 M	t	Wert in 1000 M	t	Wert in 1000 M
1893	5 020	35	1 461	876	42 596	10223
1894	5 398	38	1 355	881	36 635	9525
1895	4 632	32	1 617	1 002	29 203	6425
1896	8 831	62	1 925	1 136	32 061	5771
1897	8 237	58	1 549	883	33 113	5298
1898	14 211	99	1 578	868	30 254	5 143
1899	21 504	151	1 409	845	28 868	5774
1900	26 407	185	1 904	1 142	23 105	4852
1901	13 765	96	2 516	1 635	44 408	9770
1902	10 267	72	1 954	1 231	42 252	9718
1903	12 895	90	1 974	1 244	35 168	8440
1904	15 161	106	2 337	1 472	35 166	8791
1905	17 302	121	2 654	1 672	48 005	12001
1906	3 313		1 620		35 366	
1907	4 297		1 642		33 522	

Seit dem 1. März 1906 sind die Waren noch mehr spezialisiert. Die für 1906 angegebenen Zahlen unterliegen noch der Korrektur.

Ammoniak-Ausfuhr aus dem Deutschen Reiche.
(In Tonnen zu 1000 kg).

r	Ammoniakwasser, Bienenerde, Unterlauge usw.		Ammoniumcarbonat Salmiak und Salmiakgeist		Schwefelsaures Ammoniak	
	t	Wert in 1000 M	t	Wert in 1000 M	t	Wert in 1000 M
3	11 158	73	3 094	1 547	422	101
4	9 191	60	1 805	993	331	86
5	9 650	63	2 248	1 169	1 336	294
6	9 569	62	2 339	1 146	2 201	396
7	12 969	84	2 643	1 242	2 622	420
8	14 608	95	2 795	1 258	4 082	694
9	16 971	110	2 781	1 391	1 553	311
0	17 068	111	3 196	1 598	2 431	510
1	15 399	100	3 196	1 598	9 842	2 165
2	15 857	103	3 351	1 675	5 744	1 321
3	17 332	113	2 778	1 389	5 592	1 342
4	23 458	152	3 106	1 553	10 696	2 674
5	21 240	138	3 579	1 789	27 589	6 897
6	899		4 614		37 637	
7	1 216		4 365		57 493	

Außerdem führt die Statistik noch auf: Gaswasser, angereichertes
noniakwasser, Ammoniumnitrat, Ammoniumacetat, Schwefelammonium
verflüssigtes Ammoniakgas.
Hiernach läßt sich auch der Verbrauch von Ammoniaksalzen im
tschen Reiche annähernd ermitteln. Aus der Handelsstatistik sind nur
Zahlen für schwefelsaures Ammoniak berücksichtigt, welches fast aus-
eßlich zu Düngzwecken dient.

Verbrauch von schwefelsaurem Ammoniak im Deutschen Reiche.

Jahr	Erzeugt	Eingeführt	Ausgeführt	Verbrauch	
	t	t	t	t	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1897	84 000	33 113	2 622	114 491	2,14
1898	98 000	30 254	4 082	124 172	2,28
1899	100 000	28 868	1 553	127 315	2,30
1900	105 000	23 105	2 431	125 674	2,24
1901	130 000	44 408	9 842	164 566	2,89
1902	135 000	42 252	5 744	171 508	2,97
1903	140 000	35 168	5 592	169 576	2,89
1904	173 000	35 166	10 696	197 470	3,32
1905	190 000	48 005	27 589	210 416	3,49
1906	200 000	35 366	37 637	197 729	3,24
1907		33 522	57 493		

Österreich-Ungarn führte nach der Österreichischen Statisti folgende Mengen schwefelsaures Ammoniak und Salmiak ein und au Die Mengen sind in Quintalen brutto zu 100 kg (= q·b) oder in Mete centnern sporco auch zu 100 kg, die Werte in Gulden österreichische Währung angegeben.

Jahr	Einfuhr				Ausfuhr			
	schwefelsaures Ammoniak		Salmiak		schwefelsaures Ammoniak		Salmiak	
	100 kg	Gulden	100 kg	Gulden	100 kg	Gulden	100 kg	Gulden
1886	—	—	—	—	8488	169760	—	—
1887	—	—	—	—	12992	259840	—	—
1888	—	—	—	—	8525	170500	—	—
1889	—	—	—	—	11764	188224	—	—
1890	—	—	—	—	19611	313776	72	2376
1891	114	2052	1837	64295	37095	593520	777	27195
1892	118	2124	2198	72534	31276	500416	117	3862
1893	463	8334	1841	62594	29690	475040	311	10574

Außerdem wurden noch kleine Mengen Ammoniak (Salmiakgeist) und kohlensaures Ammoniak ausgeführt.

Die folgenden Zahlen sind der Statistik des auswärtigen Handels des österreichisch-ungarischen Zollgebiets von 1899 und 1905, Wien 1906 Band I, 2, S. 30 und 60 entnommen. Die Mengen sind in 100 kg, die Werte in 1000 Kronen angegeben.

Einfuhr nach Österreich-Ungarn.

Jahr	Ammoniak		schwefelsaures Ammoniak		Salmiak		kohlensaures Ammoniak	
	100 kg	1000 Kronen	100 kg	1000 Kronen	100 kg	1000 Kronen	100 kg	1000 Kronen
1894	696	18	187	6	2084	150	606	42
1895	1034	26	393	10	2658	192	481	34
1896	711	18	214	6	3013	228	649	46
1897	1284	34	36	—	3357	212	724	50
1898	798	20	174	4	4129	208	683	44
1899	462	13	107	2	3469	187	554	37
1900	646	18	48	1	5686	320	320	25
1901	443	14	58	2	6141	318	468	36
1902	217	8	540	22	3839	236	257	19
1903	228	8	118	4	3488	212	454	33
1904	196	8	341	14	3543	196	368	28
1905	379	16	920	32	5077	291	611	45
1906								
1907								

Ausfuhr aus Österreich-Ungarn.

Jahr	Ammoniak		schwefelsaures Ammoniak		Salmiak		kohlensaures Ammoniak	
	100 kg	1000 Kronen	100 kg	1000 Kronen	100 kg	1000 Kronen	100 kg	1000 Kronen
1894	1137	42	35792	1002	144	12	50	4
1895	920	34	8674	226	83	6	57	4
1896	698	26	24844	646	401	32	41	4
1897	393	14	41824	962	58	4	45	4
1898	226	8	48759	1122	304	24	56	4
1899	415	15	75440	1887	319	22	59	4
1900	823	29	69971	1854	68	5	195	17
1901	1132	42	88080	2334	160	10	533	45
1902	932	36	117681	3236	88	6	613	50
1903	1549	58	114634	3154	150	10	581	42
1904	1303	52	123741	3530	114	7	305	22
1905	1140	49	151714	4516	194	13	157	12
1906								
1907								

Italien erzeugte nach der Statistica industriale 1906, I, S. 107 während der fünf Jahre 1893—1898 durchschnittlich jährlich 2645 t Ammoniumsulfat, während des Jahrfünftes 1899—1904 durchschnittlich jährlich 2919 t. Während der fünf Jahre 1900—1904 wurden durchschnittlich jährlich 5503 t eingeführt, meistens aus England. Demnach wurden während der Jahre 1900—1904 durchschnittlich jährlich 8422 t Ammoniumsulfat verbraucht, oder 0,253—0,261 kg auf den Kopf der Bevölkerung. Im Jahre 1904 wurden 13659 t Ammoniakwasser gewonnen.

Genauer spezialisiert führte Italien nach dem Movimento commerciale del Regno d'Italia folgende Ammoniakmengen ein und aus (in Quintalen zu 100 kg und Lire): (Siehe Tabelle nächste Seite.)

Die Schweiz führte nach der Statistik des Warenverkehrs der Schweiz mit dem Auslande folgende Ammoniakmengen aus und ein (in Quintalen zu 100 kg und Franks):

Einfuhr						Ausfuhr					
Salmiak		Salmiakgeist		Verflüssigtes Ammoniak		Salmiak		Salmiakgeist		Verflüssigtes Ammoniak	
100 kg	Frcs.	100 kg	Frcs.	100 kg	Frcs.	100 kg	Frcs.	100 kg	Frcs.	100 kg	Frcs.
1456	87360	1281	40992	40	6400	203	19329	2980	88728	81	14297
1164	69840	2316	76428	86	15480	179	19100	1849	56122	33	5694

Das schwefelsaure Ammoniak ist mit anderen Düngstoffen zusammengemischt, so daß dessen Menge nicht zu erkennen ist. Dagegen kann man der Statistik des Deutschen Reiches NF. 1905, Band 172, IA. Seite 27, entnehmen, wieviel Ammoniak die Schweiz aus Deutschland empfangen hat. Ebenso kann man aus der französischen Statistik (Tableau général du Commerce de la France) die kleinen Mengen ersehen, welche nach Frankreich nach der Schweiz ausgeführt worden sind.

Italiens Handel in Ammoniak:

Jahr	Einfuhr						Ausfuhr						Verbrauch	
	Ammoniak		schwefelsaures Ammoniak		andere Ammoniaksalze		Ammoniak		schwefelsaures Ammoniak		andere Ammoniaksalze		schwefelsaures Ammoniak	Auf den Kopf der Bevölkerung
	100 kg	Lire	100 kg	Lire	100 kg	Lire	100 kg	Lire	100 kg	Lire	100 kg	Lire	100 kg	kg
1899	553	29 862	45 044	1 261 232	—	—	430	23 220	107	2996	—	—	72 757	0,227
1900	703	35 150	53 623	1 555 067	3260	218 420	228	11 400	null	null	94	6298	82 813	0,257
1901	670	30 820	42 972	1 203 216	—	—	418	19 228	null	null	—	—	72 162	0,222
1902	798	36 708	55 010	1 540 280	—	—	101	4 646	null	null	—	—	84 200	0,257
1903	—	—	59 056	—	—	—	—	—	—	—	—	—	84 220	—
1904	703	30 932	69 754	2 232 128	6084	413 712	131	5 764	null	null	74	5032	98 941	0,298
1905	855	37 620	52 014	1 690 455	7227	491 436	141	6 204	null	null	32	2176	82 014	0,245
1906														
1907														

Einfuhr in die Schweiz.

Aus Deutschland				Aus Frankreich		
Schwefelsaures Ammoniak		Salmiak, kohlensaures Ammoniak und Salmiakgeist		Rohes Ammonsulfat und andere Ammoniaksalze	Gereinigte Ammoniaksalze im Transit	
100 kg	1000 M.	100 kg	1000 M.	100 kg	100 kg	1000 Frs.
1619	34	7508	376	239	138	14
2100	46	5956	298	281	31	3
1064	25	6208	310	152	87	7
2131	51	3699	185	null [1]	479	15
2481	62	2693	135	341 [2]	81	4
2314	58	3305	165	406	58	2
3974	99	3354	165			

Kleine Mengen Ammoniak und Ammoniaksalze wurde auch aus der veiz nach Deutschland ausgeführt. Der Verbrauch von schwefelsaurem noniak zu Düngzwecken läßt sich aus dieser unvollständigen Statistik t berechnen, besonders auch, weil die Mengen unbekannt sind, die in Schweiz selbst gewonnen werden.

Frankreich führte nach dem Tableau général du Commerce de la ıce folgende Mengen Ammoniak und Ammoniaksalze unter einem ıen Zoll ein und aus (auf t zu 1000 kg und 1000 Francs abgekürzt):

Einfuhr						Ausfuhr					
Ammoniak		Ammoniaksalze				Ammoniak		Ammoniaksalze			
		roh		gereinigt				roh		gereinigt	
t	1000 Frs.	t	1000 Frs.	t	1000 Frs.	t	1000 Frs.	t	1000 Frs.	t	1000 Frs.
126	30	13057	3134	442	442	130	31	2170	558	381	409
151	36	12224	3056	330	330	125	30	2635	711	319	342
112	27	10084	2521	236	236	189	45	5074	1368	149	161
101	25	8451	2197	685	685	149	37	4741	1326	393	431
142	35	13772	3581	286	286	133	33	5154	1389	40	43
122	31	24495	6368	359	359	261	65	2488	647	142	142
142	36	19066	4957	386	386	141	35	2142	557	103	103
141	35	11501	2990	394	394	191	48	2689	699	200	200
141	42	13480	4182	537	537	117	35	2702	865	121	121
112	33	8312	2495	378	378	112	34	3545	1099	555	555
145	34	13698	4110	352	352	86	26	1719	533	345	345
178	54	10571	3172	646	646	101	30	1258	390	457	457
417	150	11114	3336	1256	1256	75	27	1495	463	659	659
312	112	9311	2794	1164	1164	67	24	1140	353	188	188

Der **Verbrauch** Frankreichs an Ammoniaksalzen berechnet sich auf Kopf der Bevölkerung 1902 zu 1,33 kg; 1903 zu 1,57 kg.

Belgien führt das schwefelsaure Ammoniak erst seit 1906 in seiner

[1]) Dafür führte die Schweiz aus Frankreich 20636 kg Ätzammoniak ein (Alcali volatil).
[2]) und 8957 kg Ätzammoniak.

Handelsstatistik gesondert auf. Die Handelsbewegung ist in der Statistique de la Belgique ausgedrückt in kg und „Milliers de francs“;[1]) wir geben sie auf t zu 1000 kg und 1000 Francs gekürzt wieder.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	t	1000 Frcs.	t	1000 Frcs.
1906	17 498	52 250	3 960	11 830
1907				

Da die inländische Produktion nicht bekannt ist, so konnte der Verbrauch nicht berechnet werden.

Die Niederlande (Holland) führten nach der Statistiek van den In-, Uit- en Doorvoer folgende Mengen schwefelsaures Ammoniak ein und aus (in t zu 1000 kg und 1000 Gulden):

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr		Verbrauch	
	t	1000 fl.	t	1000 fl.	t	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1905	16 752	2 680	14 490	2 318	2 262	0,40
1906	17 852	2 856	13 424	2 148	4 428	0,78
1907						

Das schwefelsaure Ammoniak wird erst seit 1905 besonders angeführt.

Norwegen führte nach Norges officielle Statistik folgende Mengen „Ammoniak“ ein. Da diese Mengen unter Düngstoffen (Gjödningsstoff) eingesetzt sind, so kann darunter nur schwefelsaures Ammoniak verstanden werden.

Jahr	Einfuhr		Verbrauch	
	kg	Kronen	100 kg	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1896	158 550	66 600	1 535	0,071
1897	161 290	64 500	1 613	0,074
1898	196 300	78 500	1 963	0,089
1899	278 580	111 400	2 786	0,125
1900	485 950	170 100	4 860	0,217
1901	283 730	99 000	2 837	0,126
1902	239 210	59 800	2 392	0,106
1903	317 580	79 400	3 176	0,139
1904	347 250	86 800	3 449	0,149
1905	330 500	82 600	3 305	0,141
1906				
1907				

[1]) Die französische Sprache bezeichnet tausend Francs als mille francs oder kurz mil francs. Außerdem hat sie die Bezeichnung millier de francs für die Summe von 10000 Frcs., wie sie den Ausdruck Milliarde für 1000 Millionen hat. Leider drückt die Belgische Handelsstatistik die Werte in „Milliers de Francs“ aus, meint damit aber nicht 10000, sondern nur 1000 Francs. Dieser bedauerliche Sprachmißbrauch kann zu Irrtümern Anlaß geben. Amerikanische Journalisten bezeichnen auch mitunter die Zahl 1000 Millionen oder 1 Milliarde als „Billion“, während die wirkliche Billion tausendmal so groß ist. Es wäre sehr zu wünschen, daß die Belgische Statistik 1000 Frcs. korrekt mil francs nennen möchte.

Eine Ausfuhr ist nur angegeben im Jahr 1896 mit 5094 kg im Werte von 1500 Kronen und im Jahre 1904 mit 2380 kg im Werte von 600 Kronen. Der berechnete Verbrauch muß noch um die inländische Produktion vermehrt werden.

Schweden gibt in Sveriges officiela Statistik über die Handelsbewegung in Ammoniak genauere Auskunft als irgend ein anderes Land.

Einfuhr von Ammoniak.

Jahr	Hydrat		Carbonat		Salmiak		Nitrat		Sulfat	
	kg	Kronor	kg	Kronor	kg	Kronor	kg	Kronor	kg	Kronor
1895	75 891	22 767	74 282	59 426	84 171	67 337	10 514	15 771	38 673	11 602
1896	81 223	24 367	79 234	63 387	87 884	70 307	11 379	17 069	88 053	26 416
1897	59 314	20 760	108 552	75 986	110 437	77 306	41 726	33 381	67 201	16 800
1898	104 614	36 615	99 063	69 344	101 420	70 994	11 885	9 508	81 149	20 287
1899	109 956	38 485	89 421	62 595	111 979	78 385	11 855	9 484	181 047	45 262
1900	141 056	49 370	100 121	70 085	98 813	69 169	5 227	4 182	226 625	56 656
1901	131 177	45 912	91 705	64 194	113 485	79 440	1 170	936	284 942	71 236
1902	130 107	45 537	127 236	89 065	145 238	101 667	13 278	10 622	241 313	60 328
1903	150 169	52 559	113 296	79 307	132 596	92 817	47 241	37 793	196 716	49 179
1904	115 405	40 423	154 455	108 119	207 605	145 324	40 836	32 669	254 392	63 598
1905	70 022	24 508	141 629	99 140	169 915	118 941	26 152	20 922	189 171	47 293
1906										
1907										

Phosphorsaures Ammoniak, welches in der Amerikanischen Statistik erscheint, ist hier nicht erwähnt.

Ausfuhr von Ammoniak.

Jahr	Carbonat		Salmiak		Nitrat		Sulfat	
	kg	Kronor	kg	Kronor	kg	Kronor	kg	Kronor
1895	50	40	1 559	1 247	600	900	null	null
1896	null	null	1 244	995	null	null	100 466	30 140
1897	null	null	507	355	10 000	8 000	180 000	45 000
1898	null	null	405	284	null	null	36 900	9 225
1899	null	null	1 133	793	null	null	1 830	458
1900	null	null	689	482	null	null	10 000	2 500
1901	null	null	1 760	1 232	null	null	154 000	38 500
1902	null	null	250	175	null	null	174 000	43 500
1903	null	null	1 378	965	null	null	300	75
1904	205	144	2 056	1 439	100 000	80 000	218 500	54 625
1905	null	null	1 192	834	null	null	445 100	111 275
1906								
1907								

Die Ausfuhr zeigt eine sehr auffallende Unruhe, die auf keine regelmäßige Produktion schließen läßt. Die Fabrikbetriebe unterliegen offenbar häufig sehr ernsten Störungen.

Der Verbrauch von schwefelsaurem Ammoniak für die Landwirtschaft läßt sich nicht berechnen, da die inländische Produktion nicht bekannt ist.

Rußland empfing nach der Statistik des Deutschen Reiches, NF. 1905 Tabelle III B folgende Mengen Ammoniak aus Deutschland:

Einfuhr nach Rußland:

Jahr	Aus Deutschland			
	Salmiakgeist, kohlensaures Ammoniak und Salmiak		Schwefelsaures Ammoniak	
	100 kg	1000 M.	100 kg	1000 M.
1900	1 594	79	998	21
1901	1 374	69	493	11
1902	1 296	65	134	3
1903	844	42	138	3
1904	897	45	165	4
1905	1 149	58	228	6
1906				
1907				

Rumänien führte nach dem Commerce extérieur de la Roumanie folgende Mengen Ammoniak und Ammoniaksalze ein und aus:

Jahr	Ätzammoniak		Salmiak		Schwefelsaures Ammoniak	
	Einfuhr kg	Ausfuhr kg	Einfuhr kg	Ausfuhr kg	Einfuhr kg	Ausfuhr kg
1901	22 531	257 150	46 826	11 190	27 435	1 250
1902	32 784	154 043	23 612	10 000	19 147	null
1903	41 929	158 275	25 202	10 620	20 259	null
1904	32 837	180 000[1])	46 325	null	16 591	null
1905	45 243	198 060	38 408	null	48 396	null
1906						
1907						

[1]) Gaswasser.

Die für 1905 angegebenen Wertzahlen in Leï (Franken) stimmten mit den Kilogrammzahlen überein (1 kg = 1 Franc). Der Verbrauch läßt sich nicht berechnen, weil die inländische Produktion nicht bekannt ist.

Bulgarien führte nach der Statistique du commerce de la Principauté de Bulgarie avec les pays étrangers, Sofia 1906, folgende Mengen Salmiakgeist, kohlensaures Ammoniak, Salmiak und schwefelsaures Ammoniak ein, hauptsächlich aus England. Die Einfuhr ist daher wohl überwiegend als Sulfat anzusprechen.

Jahr	kg	Francs
1901	61 857	57 370
1902	40 830	38 973
1903	76 646	55 084
1904	73 405	72 928
1905	70 815	62 283
1906		
1907		

Die Ausfuhr belief sich in den fünf Jahren 1901—1905 im ganzen nur auf 31 kg im Werte von 16 Francs. Der Verbrauch läßt sich nicht berechnen, da die inländische Produktion unbekannt ist.

Griechenland führte nach dem Commerce de la Grèce folgende Mengen Salmiak ein:

Jahr	Okádes	Franken
1901	6626	4638
1902	6379	4465
1903	7241	5068
1904	6720	4704
1905		
1906		
1907		

Eine griechische Oka wird zu 1 $^1/_4$ kg angegeben. Der Verbrauch läßt sich nicht berechnen, weil die Statistik unvollständig, und die inländische Produktion unbekannt ist.

Die Vereinigten Staaten erheben für Ammoniaksalze folgende Einfuhrzölle: Für je 1 Pfund schwefelsaures Ammoniak 0,3 Cents; Salmiak $^3/_4$ Cents; kohlensaures Ammoniak 1 $^1/_2$ Cents; für phosphorsaures Ammoniak wurden 25 Proz. des Wertes erhoben. Nach The foreign commerce and navigation of the United States wurden folgende Mengen Ammoniaksalze eingeführt:

Jahr	Schwefelsaures Ammoniak		Salmiak		Kohlensaures Ammoniak		Phosphorsaures Ammoniak	
	Pfunde	Dollars	Pfunde	Dollars	Pfunde	Dollars	Pfunde	Dollars
1899	13 952 127	297 347	5 125 643	215 000	150 540	8 405	—	—
1900	16 822 090	423 096	5 065 057	241 957	298 788	19 851	—	—
1901	28 971 761	694 454	4 772 363	245 163	181 701	12 204	—	—
1902	36 291 938	842 699	6 690 551	328 572	280 837	17 308	68 750	5 065
1903	33 554 055	852 551	6 150 708	308 695	488 283	29 878	231 867	15 650
1904	33 333 767	886 403	6 841 860	351 768	787 016	52 556	141 610	9 065
1905	30 576 558	807 480	7 134 343	368 135	463 169	29 746	67 070	5 989
1906	18 363 855	501 570	8 864 989	465 675	393 098	25 127	179 977	11 414
1907								

Das Jahr ist das Fiskaljahr, welches am 30. Juni des Nennjahres endigt. Ausfuhren sind nicht angegeben. 2240 Pfund bilden 1 englische Tonne zu 1016 kg.

Nach den wenigen bekanntgewordenen Schätzungen der inländischen Produktion belief sich der Verbrauch von schwefelsaurem Ammoniak in den Vereinigten Staaten für den Kopf der Bevölkerung 1902 auf 1,03 kg; 1903 auf 1,05 kg.

Der im Vergleich mit den Kulturländern Europas geringe Verbrauch der Vereinigten Staaten an stickstoffhaltigen Düngemitteln zeigt, daß man noch nicht überall zu rationeller und intensiver Landwirtschaft übergegangen ist. Die rasche Zunahme der Bevölkerung aber verspricht, daß die Vereinigten Staaten in der Zukunft eine jetzt noch nicht abzuschätzende Aufnahmefähigkeit für stickstoffhaltige Düngemittel zeigen werden.

Nach Ingalls, The Minual Industry, führten die Vereinigten Staaten auch noch folgende Mengen Ammoniaksalpeter ein (in t zu 1000 kg und Dollars):

Jahr	t	Dollars	Jahr	t	Dollars
1900	10897	591937	1904	18077	1058981
1901	14384	728085	1905	7038	416048
1902	16119	858036	1906		
1903	13199	765230	1907		

Canada führte nach Ingalls, The Minual Industry, New-York 1906, folgende Mengen Salmiak ein (in t):

Jahr	t	Jahr	t	Jahr	t
1896	52	1900	60	1904	93
1897	69	1901	76	1905	143
1898	38	1902	78	1906	
1899	53	1903	114	1907	

Japan führte nach der Chem. Ind. 1907, 398 u. 405 folgende Mengen schwefelsaures und kohlensaures Ammoniak ein (in Kin und Yen):

Jahr	Schwefelsaures Ammoniak		Kohlensaures Ammoniak	
	Kin	Yen	Kin	Yen
1900		183787		
1901		189266		
1902		299521		
1903		363072		
1904		1480415		
1905		3400702	147087	27634
1906		3296689	115163	31090
1907				

1 Kin = 601 Gramm. Nach einer Berliner Börsennotiz vom August 1907 hatte 1 Gold-Yen den Wert von 2,10 Mark.

Die Gesamtproduktion der wichtigsten Länder an Ammoniak, ausgedr. als Ammoniumsulfat, betrug in Tonnen:[1])

Land	1902	1903	1904	1905	1906
Großbritannien	229000	234000	246000	269000	289000
Deutschland	135000	140000	173000	190000	200000
Frankreich	40000	52000			
Belgien und Holland . . .	38000	35000			
Österreich, Rußland und Spanien	45000	45000			
Vereinigte Staaten Am. . .	65000	70000			
Im ganzen	543000	576000			

[1]) Nach Zeitschr. angew. Chem. 1904, 476.

Kalkstickstoff.

Einleitung. Für die direkte Synthese des Ammoniaks aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff ist trotz vieler Versuche noch kein technisch brauchbares Verfahren gefunden worden. Aus dem Verzeichnis der Literatur über Ammoniak sind die seit Jahren darauf gerichteten Bemühungen erkennbar. Donath und Frenzel[1]) haben sie eingehend geschildert.

Man erkannte, daß die einzig verläßliche und ausgiebige Ammoniakquelle in der Steinkohle vorhanden ist, bei deren trockener Destillation Ammoniak entsteht, welches in Form von Gaswasser gewonnen wird. Leider aber erscheint bei der trocknen Destillation von Steinkohle, wie sie in Leuchtgasanstalten ausgeführt wird, nicht der ganze Gehalt der Steinkohle an Stickstoff in Form von Ammoniak, sondern nur ein Teil davon. Der andere Teil bleibt im Koks oder geht als elementarer Stickstoff verloren.

Den zahlreichen Angaben, die Lunge und Köhler bis 1900 darüber gesammelt haben, kann ich noch folgende eigene Beobachtung hinzufügen. Ein Muster geologisch junger Steinkohle aus den südlichen Ausläufern des oberschlesischen Kohlenbeckens ergab mir am 18. Juni 1885 in der Elementaranalyse 0,679 Proz. Stickstoff, entsprechend 0,825 Proz. Ammoniak. Bei einem Destillationsversuch lieferte diese Kohle keine Spur freies Ammoniak, sondern nur 0,115 Proz. an organische Säuren gebundenes Ammoniak, oder nur 13,9 Proz. der möglichen Menge.[2])

Die betrübende Beobachtung, daß von dem Stickstoffschatz in den Steinkohlen nur ein kleiner Teil in Form von Ammoniak gewonnen wird, regte zu neuen Anstrengungen nach zwei verschiedenen Richtungen hin an:

1. Man suchte durch Herstellung zweckmäßiger Bedingungen die Ausbeute an Ammoniak bei der trockenen Destillation der Steinkohle (namentlich in Koksöfen) zu erhöhen. Darin ist besonders Ludwig Mond erfolgreich gewesen.
2. Man suchte den Stickstoff der atmosphärischen Luft in irgend einer Form zu binden, um ihn reaktionsfähig zu machen.

Die Versuche unter 1. gehören nicht in dieses Buch; wir haben nur die Literatur darüber angeführt. Die Versuche unter 2. dagegen werden uns hier beschäftigen.

---

[1]) Donath und Frenzel, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs. Leipzig und Wien 1907, S. 175—188.

[2]) Die Veröffentlichung der vollständigen Analyse dieses Musters und anderer Kohlensorten muß einer späteren Gelegenheit vorbehalten bleiben.

Der Stickstoff geht in der Glühhitze mit einigen Elementen direkte Verbindungen ein und bildet Nitride.

Am leichtesten ist das Lithiumnitrid Li_3N zu erhalten. Das Lithiummetall absorbiert den Stickstoff beim Erhitzen so lebhaft, daß es sich eignet, um die dem atmosphärischen Stickstoff beigemischten inerten Gase der Argongruppe zu isolieren.

Das Calciumnitrid Ca_3N_2 wird nach Moissan auf dieselbe Weise erhalten. Mit kaltem Wasser setzt es sich in Ammoniak und Ätzkalk um:

$$Ca_3N_2 + 6H_2O = 3H_2CaO_2 + 2NH_3.$$

Das Magnesiumnitrid Mg_3N_2 bildet sich ebenso leicht, wie das Lithiumnitrid. Es kann aber auch noch auf mancherlei andere Weise dargestellt werden. An feuchter Luft oder in Wasser zerfällt es in Magnesia und Ammoniak.

Der Borstickstoff, BN, zuerst von Balmain 1842 dargestellt, entsteht auf mancherlei verschiedene Weisen. Bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig, zersetzt er sich im Wasserdampf bei 200° C in Metaborsäure und Ammoniak:

$$BN + 2H_2O = HBO_2 + NH_3.$$

Das Titan bildet mehrere Stickstoffverbindungen, die bisher nur wissenschaftliches Interesse besitzen.

Der Stickstoffsilicium Si_2N_3 zeichnet sich durch seinen hohen Stickstoffgehalt aus. Mehner hat es in seinem DRP. 87498 von 1895 als Düngmittel vorgeschlagen.

Einige Nitride gehen durch Glühen in Wasserstoffgas unter Bildung von Ammoniak in Hydrüre über. Einige dieser Hydrüre gehen durch Glühen in Stickstoff unter Bindung von Ammoniak wieder in Nitride zurück. Kaiser (1905) will auf diese Weise Ammoniak herstellen, indem er Magnesium abwechselnd in Stickstoffstrom und in Wasserstoffstrom glüht:

$$Mg_3N_2 + 6H_2 = 3MgH_2 + 2NH_3$$
$$3MgH_2 + 2N_2 = Mg_3N_2 + 2NH_3.$$

Bei gleichzeitiger Anwendung dieser beiden Reaktionen würde es sich um eine Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen handeln.

Mit Calcium läßt sich nach Haber und van Oordt (1905) wohl die erste dieser Reaktionen, aber nicht mehr die zweite erreichen; wodurch das Verfahren zum Stillstand kommt.

Wirtschaftliche Bedeutung hat noch keine dieser Verfahrungsweisen erlangt, da sie meistens eine sehr hohe Temperatur erfordern, und dadurch zu teuer werden. Deshalb sind sie hier nur ganz flüchtig erwähnt. Sehr ausführlich sind sie in dem Werke von L. Spiegel 1903 geschildert worden; kürzer von Lunge-Köhler 1900 und von Donath und Frenzel 1907.

Da diese Versuche, durch direkte Bindung des atmosphärischen Stickstoffs Produkte herzustellen, aus denen sich Ammoniak billig gewinnen läßt, augenscheinlich nicht zum Ziel führten, so suchte man dasselbe Ziel auf Umwegen zu erreichen. Als solche Umwege boten sich die schon seit 100 Jahren bekannten Cyanverbindungen und die erst seit kürzerer Zeit in großen Mengen dargestellten Carbide an. Aus letzteren hat man erst in jüngster Zeit gelernt, Cyanamide herzustellen, welche als „Kalkstickstoff" sowohl das schwefelsaure Ammoniak als auch den Chilesalpeter als Düngemittel zu ersetzen geeignet sind.

Cyanverbindungen. Die Chemie und die geschichtliche Entwicklung unserer Kenntnis vom Cyan und seinen Verbindungen ist in jedem Werke über Chemie und chemische Technologie geschildert; in letzter Zeit besonders in den Spezialwerken von L. Spiegel 1903; W. Bertelsmann 1906 und von Donath und Frenzel 1907. Den Leser wird es daher sicher willkommen sein, wenn wir uns hier auf wenige Angaben beschränken.

Das Cyan ist eine gasförmige Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff: CN, welche sich in vielen Beziehungen wie ein einfaches Radikal verhält, und daher der Kürze wegen mitunter auch als Cy bezeichnet wird.

Die Verbindungen des Cyans mit den Alkalimetallen, die stark alkalisch ätzend sind, ferner diejenigen mit alkalischen Erdmetallen, die auch noch basischen Charakter haben, und die niederen Cyanverbindungen solcher Metalle, die auch noch höhere Cyanverbindungen bilden, nannte man in Deutschland früher, und nennt sie zweckmäßigerweise auch heute noch, Cyanüre. Für die hoheren Cyanverbindungen hatte man die Bezeichnung: Cyanide; z. B. hieß das gelbe Blutlaugensalz Kaliumeisencyanür, und das rote Blutlaugensalz Kaliumeisencyanid.

Diese Bezeichnungen sind den entsprechenden für die Fluor-, Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen nachgebildet. Der internationale Verkehr hat jedoch noch andere Bezeichnungen eingeführt. Da der englischen Sprache der Ablaut ü unbekannt ist, so werden in England alle Cyanverbindungen Cyanide genannt. Um verschiedene Cyanierungsstufen zu unterscheiden, hilft man sich auf andere Weise. So nennt man z. B. das gelbe Blutlaugensalz Potassiumferrocyanide, und das rote Blutlaugensalz Potassiumferricyanide. Dieser Gebrauch hat auch in Deutschland Beifall gefunden, so daß man sehr häufig das Cyankalium als Kaliumcyanid bezeichnet findet.

Aber, wie man in England das Chlorkalium oder Kaliumchlorür noch häufig Potassium muriate oder Muriate of potash, d. i. salzsaures Kali, nennt, so findet man für Cyanverbindungen auch noch mitunter die Bezeichnung Prussiat; z. B. für Cyankalium die Benennung Prussiate of potash, d. h. blausaures Kali. Dieser Ausdruck läßt es aber zweifelhaft, ob damit wirklich Cyankalium, oder gelbes Blutlaugensalz gemeint ist. Man muß suchen, die Bedeutung aus dem Zusammenhange zu erraten. In der amerikanischen Statistik ist damit Blutlaugensalz gemeint, weil es nach gelbem und rotem unterschieden wird.

Es wäre sehr zu wünschen, daß in der wissenschaftlichen Literatur und in der Handelsstatistik aller Länder eine Übereinstimmung der Nomenklatur herbeigeführt würde.

Das Cyankalium, KCy oder KCN, wurde früher nach der Methode von Liebig dargestellt, die in jeder chemischen Technologie beschrieben ist; z. B. in Dammer 1895, Band I S. 554. Gelbes Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür oder Ferrocyankalium) wurde mit Potasche geschmolzen. Die Schmelze wurde ausgelaugt. Die Lösung wurde eingedampft und geschmolzen. Das Verfahren ist von Chaster 1895 und von Alder 1900 verbessert worden.

Für die Fabrikation im großen haben gegenwärtig nur drei Verfahrungsweisen Bedeutung gewonnen, die aber wohl hauptsächlich zur Darstellung von Cyannatrium, NaCy oder NaCN, benutzt werden:

1. Das bei weitem wichtigste Verfahren ist dasjenige von Julius Bueb in Dessau, welches seit 1894 in zahlreichen Patenten beschrieben worden ist.[1]) Die bis zur Fließfähigkeit des Teers eingedampfte Schlempe der Rübenzuckerfabriken wird in Retorten bei Luftabschluß zur Trocknis gebracht und geglüht. Die dabei entweichenden, außerordentlich übelriechenden Dämpfe werden in besonders konstruierten Überhitzern auf 800—1000° C erhitzt. Dabei gehen die übelriechenden Stickstoffverbindungen — soweit nicht elementarer Stickstoff abgespalten wird — in Blausäure und Ammoniak (Cyanammonium) über und werden geruchlos.

[1]) Die Literaturnachweise finden sich in dem Verzeichnis der Literatur über Ammoniak im vorigen Abschnitt, und in demjenigen über Cyan, Carbide und Cyanamide in diesem Abschnitte.

Die heißen Gase werden gekühlt und in geeigneten Mitteln absorbiert. Man gewinnt schwefelsaures Ammoniak und Cyannatrium. H. Ost hat das Verfahren in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, S. 609—615 beschrieben, soweit es ohne Preisgabe gewisser Fabrikgeheimnisse möglich war.

Das Verfahren ist auf der Zuckerfabrik Dessau hauptsächlich durch J. Bueb ausgearbeitet worden, und wird daher mitunter auch das „Dessauer Verfahren" genannt. Er wird auch von der Chemischen Fabrik „Ammonia" in Hildesheim in großem Maßstabe ausgeführt. Diese Fabrik ist für eine Jahresproduktion von 1500 t Ammoniumsulfat und 1500 t Cyannatrium konzessioniert worden. Auch die Chemische Fabrik „Schlempe" scheint nach ihrem DRP. v. 1906 dieses Verfahren zu benutzen.

2. Das Verfahren der Staßfurter Chem. Fabrik, vorm. Vorster & Grüneberg nach dem DRP. 126441 v. 1900 und mehreren Zusätzen. Kleine Holzhobelspäne, oder auch Holzkohlengries, werden mit Pottasche getränkt, und bei Luftabschluß geglüht, während Ammoniakgas darüber geleitet wird. Dadurch wird Cyankalium gebildet, welches durch Auslaugen unter Luftabschluß in Form von Lösung gewonnen wird. Leider aber beträgt nach einer Privatnachricht von 1906 die Ausbeute bei diesem Verfahren nur etwa 25 Proz. der theoretischen Menge. Daher kann dieses Verfahren den erdrückenden Wettbewerb des erstgenannten Verfahrens nur sehr mühsam ertragen.

3. Das sogenannte Englische Verfahren, an dessen Ausgestaltung mehrere Erfinder mitgewirkt haben. Es nahm seinen Ursprung aus dem Verfahren von H. Y. Castner im Jahre 1894. Aber Hornig 1894, Mackey und Hutcheson 1894, die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Roeßler in Frankfurt a. M. 1900, 1901 u. a. haben an der Ausbildung des Verfahrens mitgewirkt oder Varianten geschaffen. Das Verfahren geht von Alkalimetall, also wohl meistens von Natrium, aus. Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Natrium entsteht bei etwa 400° C Natriumamid. Indem dieses im Innern eines Schachtofens auf rotglühende Kohle herabtropft, bildet sich Cyannatrium, während Wasserstoffgas entweicht. Wegen der mannigfachen Abänderungen muß auf das Literaturverzeichnis verwiesen werden.

Nach H. Ost (Zeitschr. angew. Chem. 1906, 611) beträgt die Jahresproduktion Englands wenigstens 4000 t Cyankalium oder Cyannatrium.

Alle die zahlreichen anderen, im Literaturverzeichnis angeführten und die dort nicht erwähnten Verfahrungsweisen haben augenscheinlich noch keine wirtschaftliche Bedeutung erlangt.

Technisch sehr interessant ist jedoch das neueste Verfahren von Hermann Mehner, DRP. 151644 vom 15. Mai 1900 (12); Engl. Pat. 28667 von 1903. Mehner hat nach langjährigen Vorarbeiten seit 1895 eine ganze Reihe Patente auf Verwertung des Luftstickstoffs genommen, über welche im Literaturverzeichnis berichtet ist. Da die Fabrikation von Cyanalkalien unter Benutzung des Luftstickstoffs wesentlich eine Heizungsfrage ist, so will Mehner jetzt die zur Cyanbildung erforderliche Wärme in Form von glutflüssiger Schlacke zuführen. Nach Angaben in den Patentschriften führt 1 Liter überhitzter dünnflüssiger Schlacke der Reaktionsmasse im Ofen 18000 mal soviel Wärme zu, als 1 Liter weißglühende Gase; 1 Liter geschmolzenen und überhitzten Gußeisens sogar 39000 bis 50000 mal so viel als 1 Liter glühende Gase.

Nach den Patentschriften soll das Verfahren in einem Schachtofen

ausgeführt werden, welcher mit Kohle oder Koks gefüllt ist. Von unten her wird Kohlenoxyd und Stickstoff eingepreßt, während von oben her geschmolzenes Natriumsilikat (Wasserglas) einfließt. Aus diesem heißesten Teil des Ofens entweichen die Cyanverbindungen mit Kohlenoxyd und Stickstoff vermischt. Sie können entweder geschmolzen oder in Mehlform gewonnen, oder durch Einwirkung von Wasserdampf in Ammoniak übergeführt werden.

Während das Natriumsilikat über die Kohle herabfließt, nimmt es die Aschenbestandteile der Kohle auf und geht dadurch in eine der Hochofenschlacke ähnliche Masse über. Sie sammelt sich unten am Ofen in einem Sumpf und wird wieder hochgedrückt, um von neuem durch den Ofen zu fließen. Um das in Form von Cyannatrium ausgetriebene Alkali zu ersetzen, wird der Schlacke geschmolzene Soda zugefügt. Auf diese Weise lassen sich die Vorgänge im Ofen durch folgende Hauptreaktion ausdrücken.

$$Na_2CO_3 + 4\,C + 2\,N = 2\,NaCN + 3\,CO.$$

Dies ist die schon von Bunsen und Playfair 1847 beobachtete Reaktion. Die Ausbeute in diesem Verfahren entspricht ungefähr der zugeschossenen Sodamenge, während die verbrauchte Kohle größtenteils Kohlenoxyd liefert.

Das hier beschriebene Schlackenheizverfahren entwickelte sich auf Grund von Untersuchungen mit elektrischer Heizung, welche Mehner bis zum Ende des Jahres 1899 in Verbindung mit Siemens & Halske und Schlutius in Trotha bei Halle ausführte. Er arbeitete zuletzt mit einem Schachtofen von 500 PS. Dieser von Mehner konstruierte elektrische Ofen ist nach photographischer Aufnahme von dem Siemensschen Chemiker G. Erlwein in der Elektrotechnischen Zeitschr. abgebildet worden (auch in Zeitschr. Elektrochem. 1906, 551). Die Erfahrung, daß die innere Ofenwand nach Art der Nernst-Lampe leitend wurde, führte dazu, die Erhitzung mittels des elektrischen Stromes zu ersetzen durch die Erhitzung mittels glutflüssiger Massen. Ob dieses neueste Verfahren ein technischer und wirtschaftlicher Erfolg sein wird, kann nur der Versuch im großen lehren. Dazu hat sich bereits eine Gesellschaft gebildet.

Die Cyanverbindungen sind hier erwähnt worden, weil sie möglicherweise zu billiger Darstellung von Ammoniak führen können. Aber die Aussicht dazu ist vorläufig noch gering, weil ja mitunter Ammoniak verbraucht wird, um Cyanverbindungen herzustellen.

P. R. de Lambilly gab in seiner ersten Patentschrift von 1890 folgendes Verfahren an: Er versetzte seine Cyankaliumschmelze mit Wasser, und ließ sie 24 bis 48 Stunden lang stehen. Dann destillierte er das gebildete Ammoniak ab, während ameisensaures Kali zurückblieb:

$$KCN + 2\,H_2O = K\cdot CHO_2 + NH_3.$$

Da das Kaliumformiat[1]) bei raschem Erhitzen nach Merz (1882) sich zu Kaliumoxalat umsetzt, so kann der Destillationsrückstand unter Umständen auch hiervon eine kleine Menge enthalten, ebenso wie von Carbonat, welches sich schon in niedrigerer Temperatur bildet. Der Rückstand kehrt, mit Kohlenstaub vermischt, in den Cyanofen zurück.

[1]) Da die Ameisensäure CH_2O_2 eine einbasische Säure ist, so schreibt man ihre Formel besser $H.CHO_2$. Daraus ergibt sich die obige Schreibweise des Kaliumformiats. Organiker ziehen die Konstitutionsformel HCOOK vor, neben der man auch noch die Formel $CHKO_2$ findet.

H. Mehner gibt für die Zersetzung des Cyannatriums folgende Formel an:

$$2\,NaCN + 4\,H_2O = Na_2CO_3 + CO + H_2 + 2\,NH_3.$$

Hier wird schließlich Soda gebildet, mit ameisensaurem und oxalsaurem Natron als Zwischenstufen. Die Soda geht in den Cyanofen zurück; die brennbaren Gase dienen zur Heizung; das Ammoniak wird in Schwefelsäure aufgefangen.

In ähnlicher Weise können auch die übrigen metallischen Cyanverbindungen zur Darstellung von Ammoniak benutzt werden, — wenn sie billig genug herzustellen sind. Solange aber der Stickstoff im Cyan sehr viel höher bezahlt wird, als der Stickstoff im schwefelsauren Ammoniak oder im Chilesalpeter, ist dieser Weg nicht praktikabel. Erst wenn der Cyanstickstoff billiger wird, als der Ammoniakstickstoff oder der Nitratstickstoff, kann die Fabrikation von Ammoniak aus Cyanverbindungen wirtschaftlich lohnend werden. Ob dieses Ziel durch das Mehnersche Verfahren erreicht werden wird, kann erst die Zukunft lehren. Einstweilen ist eine starke Nachfrage nach Cyankalium (oder Cyannatrium) vorhanden, von welchem der größte Teil zur Goldlaugerei in Transvaal verbraucht wird.

Carbide. Die Entwicklung der Carbidindustrie begann mit einer außerordentlich winzigen Menge. Der Amerikaner Hare wollte um 1839 Calcium in der Höhlung einer Kohlenkathode herstellen, und erzeugte einen Körper, welcher mit Wasser ein stark riechendes Gas entwickelte. Er hatte offenbar Calciumcarbid dargestellt, das man damals noch nicht kannte.

Nachdem Matthiessen das Calcium elektrolytisch dargestellt hatte (Wagners Jahresber. 1859, 3), versuchte H. Caron, es auch auf metallurgischem Wege zu gewinnen. Er erhitzte Chlorcalcium mit Zink und Natrium im Windofen und erhielt auch Calcium, aber zugleich auch Calciumcarbid.

Wöhler war der erste, der das Calciumcarbid 1861 wissenschaftlich untersuchte. Er stellte es dar, indem er eine Legierung aus Zink und Calcium mit Kohle bis zur Verdampfung des Zinks erhitzte. Er ermittelte die Zusammensetzung des Calciumcarbids als CaC_2 und beobachtete, daß es sich mit Wasser glatt zu Calciumhydroxyd H_2CaO_2 und Acetylen C_2H_2 umsetzt:

$$CaC_2 + 2\,H_2O = H_2CaO_2 + C_2H_2.$$

Aber diese im Laboratorium gewonnene Kenntnis eines wertvollen neuen Körpers brauchte damals noch viele Jahre, ehe die Technik sich ihrer bemächtigte. In Hofmanns Bericht über die Wiener Weltausstellung 1873, der 1875 erschien, ist das Calciumcarbid noch nicht erwähnt. Erst die moderne Beleuchtungstechnik und die Bedürfnisse der Fahrrad- und Automobilindustrie lenkte die Aufmerksamkeit auf das leuchtkräftige Acetylen und damit auf das Carbid.

L. K. Böhm in New-York meldete am 2. Januar 1890 sein erstes amerikanisches Carbid-Patent an, welches ihm unter Nr. 464719 am 8. Dezember 1891 erteilt wurde. Inzwischen hatte er am 5. November 1891 ein neues Patent angemeldet, welches ihm aber erst unter Nr. 552036 am 24. Dezember 1895 nach langem Streit zugesprochen wurde. Die Verzögerung wurde dadurch herbeigeführt, daß man auf die 1862 veröffentlichten Arbeiten von Wöhler aufmerksam wurde, und daß Th. L.

Willson am 20. April 1892 um Gewährung eines Patents auf ein Verfahren nachsuchte, schwer schmelzbare Verbindungen elektrisch zu reduzieren. Willson erlangte dieses Patent unter Nr. 486575 am 22. Nov. 1892, und auch noch mehrere Zusätze: 491394 v. 7. Febr. 1893; 492377 v. 21. Febr. 1893; 541137 v. 18. Juni 1895 (Reissue 11511); 541138 v. 18. Juni 1895. Der Streit wurde dadurch beigelegt, daß die Patente von Böhm und von Willson von derselben Aktiengesellschaft angekauft wurden. Zeitschr. angew. Chem. 1899, 1061.

Nachdem auf diese Weise das Eis gebrochen war, begannen Techniker in allen Kulturländern, sich mit der Herstellung von Calciumcarbid zu beschäftigen.

Henri Moissan lehrte seit 1892 durch Konstruktion seines elektrischen Ofens, das Calciumcarbid zu einem mäßigen Preis darzustellen.

L. M. Bullier erlangte auf dieses Verfahren das DRP. 77168 vom 20. Febr. 1894, welches ihm das Monopol in der Carbidindustrie Deutschlands gesichert hätte, wenn es nicht einige Jahre später am 16. Juni 1898 durch das Reichsgericht für ungültig erklärt worden wäre.

Mit dem Jahre 1895 setzte eine Hochflut von Carbidpatenten ein, und damit begann unsere heutige Carbidindustrie. Die Entwicklung der Carbidindustrie ist durch Borns in London in fortlaufenden Berichten in der Chem. Industrie geschildert worden; ferner durch J. Panaotović 1897; G. Pellisier 1897; K. Visbeck 1897; F. Dommer 1898; Fr. Liebetanz 1899 u. a. Im Jahre 1896 wurden zwei Zeitschriften für Calciumcarbid-Fabrikation begründet: die eine durch A. Ludwig in Suhl; die andere durch J. H. Vogel in Berlin. Außerdem erscheint seit 1900 ein Jahrbuch für Acetylen und Carbid.

Wir können der Entwicklung der Carbidindustrie hier nicht im einzelnen folgen, sondern müssen auf das diesem Abschnitt beigefügte Literaturverzeichnis verweisen. Auch für eine systematische Schilderung der Technologie des Carbids scheint die Zeit noch nicht gekommen zu sein. Das Urteil über die Brauchbarkeit der vielen vorgeschlagenen Apparate und Verfahrungsweisen ist noch nicht genügend geklärt, um die Spreu vom Weizen trennen zu können. Bis jetzt ist noch kein Verfahren allgemein als das beste anerkannt worden. Es kommt auch noch kein Carbid in großen Mengen von dauernd gleichmäßiger Beschaffenheit auf den Markt, woraus man schließen könnte, daß es nach einem sicheren und technisch gut ausgebildeten Verfahren dargestellt wäre.

Zusammensetzung des Calciumcarbids. Das reine Calciumcarbid CaC_2 hat das Mol.-Gew. 64 und enthält 62,5 Proz. Calcium und 37,5 Proz. Kohlenstoff. Je 64 g CaC_2 geben mit 36 g Wasser ($2H_2O$) nach Wöhler 74 g Calciumhydroxyd (H_2CaO_2) und 26 g Acetylen (C_2H_2). Da 1 Liter Acetylengas bei 0° C und 760 mm Bar. 1,161 g wiegt,[1]) so liefern 64 g CaC_2 22,395 Liter Acetylengas von 0° C und 760 mm Bar. 100 g CaC_2 sollten hiernach 40,625 g oder 34,99 Liter C_2H_2 liefern. G. Lunge nahm statt dessen nur 34,877 Liter an (Zeitschr. angew. Chem. 1897, 651).

Das im Handel vorkommende Calciumcarbid ist aber niemals rein. Es enthält namentlich überschüssigen Ätzkalk und Kohle. Das Volumen des aus einer gewissen Menge Carbid entwickelten Acetylengases gilt als Maß für den Gehalt an CaC_2.

Birger Carlson erhielt aus seinem elektrischen Ofen bei ver-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, 196; 1899, 594.

schiedener Arbeitsweise im Jahre 1900 nur Carbide mit 76 bis 86 Proz CaC_2.

H. Erdmann und M. v. Unruh teilten 1900 folgende Analysen des im Handel vorkommenden Calciumcarbids mit:

Bestandteile	1.	2.	3.	4.	5.	6.
CaC_2	77,4	75,9	85,4	71,7	70,2	80,7
CaO	11,6	16,7	1,1	12,5	13,6	12,3
Rückstand	11,0	6,8	12,7	16,7	15,5	6,4
	100,0	99,4	99,2	100,9	99,3	99,4

Man sieht, daß das Calciumcarbid von gleichmäßiger Handelsware noch weit entfernt ist. Es wäre zu wünschen, daß man sich schlüssig machte, nur zwei Sorten Calciumcarbid an den Markt zu bringen: Eine hochgrädige und teurere mit geringem Kalküberschuß von etwa 86 Proz. CaC_2 wie ungefähr Nr. 3; und eine billigere Sorte mit geringerem Gehalt an CaC_2 und größerem Kalküberschuß, bei welcher ein Gehalt von 76 Proz. CaC_2 als Norm gälte, etwa wie Nr. 1 u. 2. Dann könnte man andere Industrien bequemer darauf einrichten.

G. Bredig operierte bei seinen Untersuchungen von 1907 mit einem Calciumcarbid von folgender Zusammensetzung:

84,6 Proz.	CaC_2
10,7 „	H_2CaO_2
2,0 „	in HCl lösliche Verbindungen
2,7 „	in HCl unlöslicher Rückstand
100,0 Proz.	

Das Acetylengas, dessen Volumen als Maß für den Gehalt an CaC_2 gilt, ist wahrscheinlich niemals ganz rein. Es kann außer Methan CH_4 aus Eisencarbid auch noch Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff enthalten.

G. Hanekop fand 1899 in je 1 cbm Acetylengas folgende Mengen fremder Gase in cc:

Verunreinigungen	Aus mit Holzkohle hergestelltem Carbid		Aus mit Koks hergestelltem Carbid verschiedener Fabriken		
	1.	2.	3.	4.	5.
H_3P in ccm. .	243	199	236	380	456
H_2S in ccm. .	73	nicht best.	505	457	nicht best.

Manche Explosionen mögen auf den Gehalt an Phosphorwasserstoff zurückzuführen sein. Lunge u. Cedercreutz erwähnten 1897 einen Fall, daß ein Calciumcarbid bei Berührung mit Wasser ein sich sofort selbstentzündendes Gas ergab.

Untersuchung des Calciumcarbids. G. Lunge u. E. Cedercreutz gaben 1897 folgende Methode an, um das Calciumcarbid des Handels zu analysieren:

Das Calciumcarbid kommt in ungleichartigen Blöcken an den Markt. Die Bereitung eines Durchschnittsmusters muß sich auf ein rasches gröb-

liches Zerkleinern beschränken, weil das Calciumcarbid Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und sich zersetzt, was man durch den Geruch wahrnehmen kann. Lunge u. Cedercreutz zersetzen ungefähr 50 g des Musters mit Wasser, und fangen das entwickelte Acetylengas in einem Gasometer von etwa 20 Liter Inhalt auf. 100 g reines CaC_2 liefert 40,625 g reines Acetylen, oder 34,877 Liter bei 0° C in 760 mm Bar.

Unter den Verunreinigungen des Acetylens, die bis zu 4 Vol.-Proz. betragen können, nehmen sie an: Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Doch scheinen auch noch andere Schwefelverbindungen vorhanden zu sein, welche sich durch Bleiacetat nicht entfernen lassen, die aber nach Oxydation mit Natriumhypochlorit als Schwefelsäure erscheinen.

Die Bestimmung des Phosphorwasserstoffs erfolgt nach Oxydation mit Natriumhypochlorit in Form von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Wenn man schwefelsäurefreie Reagentien anwandte, so kann man im Filtrat die Schwefelsäure als Baryumsulfat ermitteln. Auf diese Weise haben sie folgende Phosphormengen im Carbid bestimmt:

Nr.	Ca_3P_2 im Carbid Gew.-Proz.	H_3P aus 1 kg Carbid	
		g	cc
1	0,0380	0,142	93,1
2	0,0389	0,145	59,1
3	0,0942	0,352	231
4	0,1013	0,378	248
5	0,0912	0,341	224
6	0,0750	0,280	184

G. Hanekop hat seine Analysen von 1899 nach dieser Methode ausgeführt. Er macht außerdem noch auf das Vorkommen von Ferrosilicium und von Siliciumcarbid in dem käuflichen Calciumcarbid aufmerksam.

N. Caro machte 1899 über den Phosphorgehalt des Carbids und Acetylens folgende Angaben (Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 662):

Wenn das Acetylen entwickelt wurde, indem man das Carbid in Wasser fallen ließ, so verteilte sich der Phosphorgehalt des Carbids ungefähr wie folgt:

82 Proz. als Phosphorwasserstoff im Acetylen
0,2 „ als organische Verbindungen im Acetylen
17,8 „ im Rückstande (durch Differenz).

Wenn man dagegen Wasser auf das Carbid tropfen ließ, so trat folgende Verteilung ein:

52,2 Proz. als Phosphorwasserstoff im Acetylen
14,3 „ als organische Verbindungen im Acetylen
2,1 „ als organische Verbindung im Rückstande
31,4 „ sonst noch im Rückstande (durch Differenz).

H. Erdmann u. M. v. Unruh schlugen 1900 folgendes Verfahren vor: Eine gewogene Menge Calciumcarbid wird mit Wasser zersetzt. Das Gewicht des entweichenden Acetylens wird durch die Gewichtsabnahme

bestimmt. Aus dieser wird der Gehalt an CaC_2 berechnet. In der entstandenen Kalkmilch bestimmt man durch Titration mit Normal-Salzsäure den Gehalt an CaO. Durch Filtration und Wägung erfährt man die Menge des unlöslichen Anteils, der aus Sand, Tonerde und Graphit usw. besteht. Die Ermittelung etwaiger löslicher Bestandteile, wie Chlorcalcium, Gips, Magnesia, Alkalien, erfolgt nach bekannten Methoden.

Die bereits oben angeführten Analysen sind nach dieser Methode ausgeführt worden. Erdmann u. v. Unruh haben für den ersten Teil der Arbeit einen zweckmäßigen Apparat konstruiert, der bei Bender & Hobein in München zum Preise von 2,50 M. erhältlich ist.

Hj. Lidholm teilte 1904 ein sehr interessantes Verfahren mit, um den Schwefelgehalt des käuflichen Calciumcarbids zu ermitteln. Der Gehalt des Acetylengases an Schwefelwasserstoff stammt fast ausschließlich aus Aluminiumsulfid her, welches sich mit Wasser fast momentan zersetzt. Das Schwefelcalcium zersetzt sich mit Wasser, selbst heißem, nur träge. Aus der Leblanc- Soda- und Pottasche-Industrie ist es bekannt, daß Schwefelcalcium bei Gegenwart von löslichen Carbonaten durch Wasser fast gar nicht angegriffen wird.

Das rohe Acetylengas enthält aber außer Schwefelwasserstoff noch andere Schwefelverbindungen (wahrscheinlich organische), aus denen sich der Schwefel nicht ohne weiteres als Schwefelblei oder Schwefelkupfer ausfällen läßt. Deshalb ist es nötig, den Schwefelgehalt im Carbid selbst zu bestimmen.

Das von Gall 1903 angegebene Verfahren ist nicht sehr genau, weil man dabei mit übermäßig verdünnten Lösungen arbeiten muß. Deshalb hat Lidholm nach einem Verfahren gesucht, um das Calciumcarbid zu zerstören, ohne den darin enthaltenen Schwefel zu verflüchtigen oder zu oxydieren.

Er mischt etwa 3 g des zu untersuchenden Carbids mit der fünffachen Menge chemisch reinem und wasserfreiem Kalium-Natriumcarbonat und etwa 6 g entwässertem schwefelfreien Chlorammonium, und erhitzt die Masse in einem bedeckten Porzellantiegel von etwa 4 cm Durchmesser über einem kräftigen Spiritusbrenner. (Ein Flamme von Leuchtgas oder Acetylen darf wegen ihres Schwefelgehalts nicht benutzt werden.) Während des Schmelzens dissoziiert das Chlorammonium und gibt Chlorwasserstoff an das Carbid ab. Dieses wird dadurch unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt, während der gesamte Schwefel Sulfurete bildet. Man gießt den flüssigen Tiegelinhalt auf eine Marmorplatte aus, und kann den Schwefelgehalt in Form von Schwefelwasserstoff nach bekannter Methode, schließlich als Kupferoxyd, wägen.

Auf diese Weise fand Lidholm in zwei Mustern der Alby-Carbidfabrik in Schweden folgende Mengen Schwefel:

Carbid-Muster	Analyse Nr.	Schwefelgehalt im Carbid Prozent
1	1	0,603
	2	0,605
	3	0,610
	4	0,600
2	1	0,585
	2	0,588

Die Bestimmung des Phosphors im Carbid ist noch schwieriger, als die des Schwefels. Die von Lunge u. Cedercreutz 1897 angegebene Methode kann leicht zu kleine Werte ergeben, weil das Acetylen außer Phosphorwasserstoff auch noch organische phosphorhaltige Verbindungen enthält, die durch Natriumhypochlorit nicht oxydiert werden.

Eitner u. Keppeler verbrannten 1901 das Acetylen vollständig, und bestimmten den Phosphorgehalt in den aufgefangenen Verbrennungsprodukten. Ebenso verfuhr Caro in seinem Handbuche von 1904. Allein diese Methoden geben nicht mit Sicherheit den Phosphorgehalt des Carbids an. Deshalb versuchte Gall 1903, das Carbid mit Salpeter zu schmelzen, um es vollständig zu oxydieren.

Hj. Lidholm fand diese Verfahrungsweisen unsicher und schlug 1904 folgendes Verfahren vor: Er zersetzt das Carbid unter Zusatz von Alkohol so langsam, daß eine Flamme mit dem entwickelten Acetylen gleichmäßig gespeist werden kann. Die letzten Spuren von phosphorhaltigen Verbindungen werden durch Wasserstoff ausgetrieben. Lidholm gibt eine Abbildung des von ihm benutzten Apparates. Er operiert mit etwa 10 g Carbid, fügt diesem etwa 30 ccm wasserfreien Alkohol tropfenweise zu, und dann etwa ebensoviel Wasser. Das entweichende Acetylen wird in einem kleinen Bunsenbrenner mit Rauchfang verbrannt, während eine Wasserstrahlzunge die Verbrennungsprodukte kräftig ansaugt. Die aufgefangene Phosphorsäure wird in Ammoniak gelöst, von der gleichzeitig abgeschiedenen Kieselsäure durch Filtration getrennt und in üblicher Weise gewogen.

Auf diese Weise fand Lidholm im Carbid der Alby-Carbidfabrik in Schweden folgende Mengen Phosphor:

Carbid-Muster	Analyse Nr.	Phosphorgehalt im Carbid Prozente
1	1	0,030
	2	0,028
2	1	0,036
	2	0,033
3	1	0,029
	2	0,029
	3	0,028

Bei dieser Methode ist schon des Siliciums gedacht worden, welches im Acetylengas als Siliciumwasserstoff enthalten ist. Dessen Bestimmung könnte in ähnlicher Weise erfolgen.

S. Bein machte 1907 darauf aufmerksam, daß man bei der Phosphorbestimmung im Carbid leicht zu hohe Werte findet, wenn man auf den gleichzeitigen Gehalt des Acetylens an Siliciumwasserstoff keine Rücksicht nimmt. Er schlug vor, den Phosphorwasserstoff durch Hypochloritlösung von Siliciumwasserstoff zu reinigen.

H. Bamberger bestimmte 1898 auch den Ammoniakgehalt im Acetylen, den er auf einen Gehalt des Carbids an Aluminiumnitrid oder Magnesiumnitrid Mg_3N_2 zurückführt. Das von ihm untersuchte Calciumcarbid war aus einem Kalk mit 0,5 Proz. MgO und 0,2 Proz. Ton und Holzkohle hergestellt. Das daraus entwickelte Acetylen zeigte einen Ammoniakgehalt von 0,05 bis 0,15 Vol.-Proz. NH_3.

N. Caro fand 1899 im Acetylen bis zu 2,3 Vol.-Proz. Kohlenoxyd.

Felix B. Ahrens berichtete 1900 über einige zufällige Verunreinigungen des Calciumcarbids.

Eine für praktische Zwecke geeignete und rasch auszuführende Methode, um den Gehalt eines Carbids an CaC_2 zu ermitteln, hat H. Bamberger 1898 angegeben. Er bestimmt den CaC_2-Gehalt einfach durch Gewichtsverlust und entnimmt den Prozentgehalt von CaC_2 aus einer Tabelle, die er in der Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 197 mitteilt.

Wirtschaftliches über Calciumcarbid. Auf dem zweiten internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Wien 1898 sprachen mehrere Redner über Darstellung und Eigenschaften des Calciumcarbids und des Acetylens (Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 154). Désiré Corda machte folgende Angaben:

Von den Neuhausener Aluminiumwerken wird die Tonne Carbid zu 300 Francs erkauft. 1 kg dieses Carbids liefert durchschnittlich 300 Liter Acetylen, entsprechend einem Gehalt von 86 Proz. CaC_2. (Die theoretische Menge Acetylen aus 1 kg reinem CaC_2 wird zu 348,5 l angenommen, gegen 348,9 l bei H. Bamberger in seiner Tabelle in Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 197. Danach entspricht eine Ausbeute von 300 l Acetylen einen Gehalt des Carbids von 86 Proz. CaC_2).

Bei einer Anlage mit disponibler Wasserkraft von 2000 elektrischen Pferdestärken liefert jeder Pferdestärketag 4 kg Carbid. Die ganze Anlage erzeugt demnach in 24 Stunden 8 t Carbid mit folgenden Kosten:

5 t Kohle zu 12,50 Frs.	62,50 Frcs.
7 „ Kalk „ 16,00 „	112,00 „

Die jährlichen Kosten einer Wasserkraft zu 75 Frs.

gerechnet, ergibt für den Tag $\frac{2000 \times 75}{300} =$	500,00 „
Elektrodenverbrauch 10 Frs. für die Tonne .	80,00 „
Gehälter und Löhne	425,00 „
Reparaturen	400,00 „
Verpackung	140,00 „
Allgemeinkosten	260,00 „
Ausgaben in 24 Stunden	1979,50 Frcs.

Hiernach würde 1 t Carbid etwa 250 Frcs. kosten. Demgegenüber ist der Verkaufspreis von 300 Frcs. zwar durchaus angemessen, aber für viele der bisher vorgeschlagenen Verwendungszwecke noch zu hoch.

F. Liebetanz machte auf dem II. internationalen Acetylenkongreß in Budapest 1899 folgende Mitteilungen über den Kraftbedarf und die Kosten für die Fabrikation von Calciumcarbid.

R. Pictet hat den Energiebedarf berechnet, welcher erforderlich ist, um in 1 Stunde 1 kg Calciumcarbid zu erzeugen, und fand ihn gleich 3300 Watt. Sieber dagegen hielt den Aufwand von 5130 Watt für erforderlich. Demnach liefert eine effektive Pferdestärke in 24 Stunden nach Pictet 4,8 kg Carbid; nach Sieber dagegen nur 3,44 kg.

In der Praxis, in der man ja nicht reines Calciumcarbid herstellt, sondern nur solches mit höchtens 86 Proz. CaC_2, erreicht man höhere Zahlen, als die hier berechneten. In den Carbidwerken zu Hagen und Berge-Borbeck in Westfalen, wo man Kohle oder Hochofengase als Kraftquelle benutzt, erzeugte man in 24 Stunden für 1 Kilowatt 5 kg, und für eine effektive Pferdestärke 3,68 kg Carbid. Hiernach verbraucht man

zur Herstellung von 1000 kg Carbid 200 Kilowatt. Um diese aber zur Wirksamkeit zu bringen, muß man an den Ofenelektroden 272 zur Verfügung haben. Um diese zu erzeugen, braucht man rund 450 Pferdestärken,[1]) deren Bereitstellung durch Wasserkraft würde etwa 13 500 M. kosten, oder eine effektive Pferdestärke würde auf etwa 50 M. im Jahr zu stehen kommen. Unter Berücksichtigung aller übrigen Ausgaben (darunter 16 M. für Elektroden) würde die Herstellung von 1000 kg Carbid durch Wasserkraft 178 M. kosten. Unter Benutzung von Dampfkraft würde sich dieselbe Berechnung auf 234 M. stellen.

Rob. Guilbert machte einige Angaben über französische Carbidfabriken (Zeitschr. angew. Chem. 1899, 825). Vielfache Versuche ergaben in 24 Pferdekraftstunden 3 kg geschmolzenes Carbid oder 2,3 kg Blockcarbid. In der Fabrik von M. Bertolus in Bellegarde sur Rhône wird in 4 auf Drehstrom eingerichteten Öfen durch 24 Pferdekraftstunden eine Ausbeute von 2,5 kg Carbid erreicht. Der verwendete Kalk ist aus südfranzösischem Kalkstein mit 98 bis 99 Proz. $CaCO_3$ und 0,25 bis 0,45 Proz. $MgCO_3$ erhalten. Als Kohle wird englischer Anthracit oder Koks mit 4 bis 10 Proz. Asche benutzt. Für 1 kg Carbid wird eine Ausbeute von 300 Liter Acetylen garantiert, so daß das Carbid also etwa 86 Proz. CaC_2 enthält. Der Verkaufspreis ab Fabrik betrug etwa 450 Frcs. für 1 t, ausschließlich Verpackung in Blechbüchsen, die mit 5 bis 5,50 Frcs. für 100 kg berechnet wird. In letzter Zeit sank der Verkaufspreis auf 350 Frcs.

Guilbert schilderte die Einrichtung und Betriebsweise jeder der 20 vorhandenen Carbidfabriken Frankreichs.

G. Hanekop führte 1899 an, daß man zur Fabrikation von 1000 kg Calciumcarbid 780 kg Holzkohlen verbraucht. Mit einer Pferdekraft kann man in 24 Stunden mit Leichtigkeit 4 bis 4,3 kg Calciumcarbid von 86 Proz. CaC_2 erhalten. Bei sorgfältiger Arbeit sogar 4,5 bis 4,7 kg. Die Anwendung von Holzkohle zeigt günstigere Ergebnisse als die der Steinkohle, und das Carbid liefert reineres Acetylen.

Axel Krefting schilderte 1900 die Fabrikation von Calciumcarbid in Norwegen. Von den drei vorhandenen Carbidwerken ist das Hasslund Carbidwerk auf eine Jahresproduktion von 6000 t Carbid eingerichtet. Als Kraftquelle dient der Sarpsfos, an dessen einer Seite ein Kraftwerk von 23 000 Pferdestärken eingerichtet ist. Der Preis, zu welchem eine elektrische Pferdestärke abgegeben wird, beträgt wahrscheinlich 45 Mark im Jahre.

Borregaards Carbidwerk liegt auf der anderen Seite des Sarpsfos, ist auf eine Jahresproduktion von 3000 t Carbid eingerichtet und bezieht seine Energie zu ungefähr 45 bis 50 M. für die elektrische Pferdekraft im Jahr.

Das Meraker Carbidwerk, 6 Meilen von Drontheim, ist erst vor kurzem in Betrieb gekommen.

Die Anlage weiterer Fabriken ist in Vorbereitung. Man hofft, die elektrische Pferdestärke zu 40 bis 45 M. im Jahr liefern oder beziehen zu können. (Diese Preise sind sehr hoch; vgl. Abschn. Salpeter aus Luft.)

Birger Carlson hielt 1900 folgende Produktionen pro Kilowatt in 24 Stunden für Durchschnittsleistungen: aus kontinuierlichen Öfen 4,5 kg Carbid von 76 Proz. CaC_2; aus diskontinuierlichen Öfen 5,8 bis 6,5 kg

[1]) Nämlich: 736 Watt bilden 1 Pferdestärke von 75 mkg. 272 Kilowatt oder 272 000 Watt entsprechen daher 369,5 Pferdestärken. Um diese wirklich in elektrische Energie umzusetzen, muß die Maschine etwa 18 Proz. mehr leisten; d. h. rund 450 Pferdestärken.

Carbid von 76 Proz. CaC_2 oder 5,5 kg Carbid von 86 Proz. CaC_2. O. Frölich verteidigte die kontinuierlichen Öfen als zweckmäßiger.

O. Sandmann führte 1901 an, daß bis dahin im ganzen etwa 120000 Pferdekräfte auf dem Kontinent von Europa für die Fabrikation von Calciumcarbid nutzbar gemacht sind. Rechnet man bei vielen Stillständen und Unregelmäßigkeiten, daß eine Pferdekraft im Jahr 1 t Carbid liefert, so würde dieser Kraftaufwand einer Jahresproduktion von 120000 t Carbid entsprechen. Während der Carbidpreis in den ersten Jahren der neuen Industrie, also seit 1895, die Höhe von 600 M. für eine t erreichte, sank er im Herbst 1900 auf 200 M. für eine Tonne herab, und deckte damit kaum die Herstellungskosten. Deshalb schlossen sich die Carbidwerke in Deutschland, der Schweiz, Österreich, Norwegen und Schweden zu einem Syndikat zusammen und wählten die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler in Frankfurt a. M. als alleinige Verkaufsstelle. Die französischen Fabriken bildeten ein eigenes Syndikat. Um die Weiterentwicklung der jungen Industrie zu sichern, war es nötig, neue Absatzquellen für Carbid zu eröffnen. Um der Beleuchtung durch Acetylengas mehr Freunde zu gewinnen, mußte man sich bemühen, explosionssichere Lampen zu konstruieren. Die Verwendung zu metallurgischen Reduktionszwecken und zur Fabrikation von Ruß ist zwar unbegrenzt, erfordert aber niedrige Preise. Am aussichtsreichsten ist die Verwendung zur Fabrikation von Kalkstickstoff nach dem Verfahren von Frank und Caro.

Im Jahr 1902 schlossen sich die sechs vorhandenen Carbidfabriken Schwedens zu einem Untersyndikat zusammen. Die beiden Alby-Gesellschaften lieferten nach ihrer Vereinigung 88 Proz. der schwedischen Produktion.

Paul Wangemann machte 1904 sehr ausführliche Angaben über die wirtschaftliche Lage der Carbidindustrie bis Ende 1903. Auch er rechnet, daß man mit einer Pferdekraft im Jahre rund 1 t Carbid erzeugt. Der Verkaufspreis des Syndikats war Ende 1903 ab Einbruchsstelle 220 M. für 1 t.

Eine nordische Carbidfabrik bezog eine Zeitlang die überschüssige Kraft eines Elektrizitätswerks zum Preise von 26 M. für das Pferdekraftjahr. Ein solcher Betrieb kann aber nicht ein industrieller Betrieb, sondern nur ein Gelegenheitsbetrieb genannt werden. Ein industrieller Betrieb darf nicht derartig von fremden Zufälligkeiten abhängen, sondern muß seine Leistungen nach eigenem Bedürfnis und eigenem Ermessen gestalten.

In Konsularberichten von 1900 wurden die Preise für ein Pferdekraftjahr für einige Werke in Norwegen und Schweden zu 18 bis 22 M. angegeben, während in der technischen Literatur Preise von 40 bis 50 M. genannt wurden. Ende 1903 wurde in Skandinavien das Pferdekraftjahr zu 38 bis 46 M. angeboten. Ein österreichisches Werk zahlte während 10 Jahren bei Abnahme von 2000 Pferdekräften für jede effektive Pferdekraft im Jahre rund 40 M. Ein Schweizer Werk zahlte bei Abnahme von 1000 bis 1200 Pferdestärken für jede effektive Pferdekraft 24 bis 28,80 M. im Jahre. Ein anderes ausländisches Werk zahlte bei Abnahme von 3000 elektrischen Pferdekräften für jede 40 Frcs. oder 32 M. im Jahre. In Deutschland muß man mit höheren Preisen rechnen.[1])

In kleinen Carbidwerken, die nur mit etwa 2000 PS arbeiten, rechnet

[1]) Witt gab 1905 an, daß sich in Norwegen die Selbstkosten für Herstellung einer Pferdestärke im Jahr auf nur 12 M. stellen. Später wurden 14 M. angegeben (Electrical Review 1907, 61, 321; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 324).

man auf je 45 bis 50 t Carbid einen Arbeiter bei zwei Schichten in 24 Stunden. Bei drei Schichten in 24 Stunden muß man um die Hälfte mehr Arbeiter anstellen. Ein Arbeiter kann jetzt bei 12-stündiger Schicht im Jahre etwa 120 t Carbid liefern; früher, mit den alten Öfen von 1898 nur 80 t. Außerdem sind noch Arbeiter in der Kalkbrennerei und der Kokerei erforderlich. Die Arbeitslöhne bewegen sich in Deutschland, Österreich und der Schweiz zwischen 2,70 bis 3 M. für die 12-stündige Schicht, in Norwegen stellen sie sich auf 3,50 M. für 8stündige Schicht. — Zur Herstellung von 1000 kg Carbid sind erforderlich: 950 bis 1000 kg Kalk und 650 bis 900 kg Kohle.

Wangemann gibt die Herstellungskosten für 1 t Carbid in einer Fabrik an, die nur zu $^1/_3$ bis $^1/_4$ ihrer Leistungsfähigkeit arbeitete, aus der Zeit, als die Carbidpreise bereits bedenklich gesunken waren, also etwa aus 1899 oder 1900:

	Im 1. Jahre	Im 2. Jahre
Zinsen und Generalkosten	91,60 M.	120,00 M.
Geräte	0,50 „	1,50 „
Rohmaterialien	68,00 „	67,30 „
Gehälter und Löhne	56,20 „	61,00 „
Fuhrwerk	5,25 „	4,20 „
Verpackung	19,00 „	30,00 „
Reparaturen	2,90 „	5,50 „
Abschreibungen	—	—
Demnach Selbstkosten	243,45 M.	289,50 M.

Bei voller Ausnützung der Anlage hätte sich diese Berechnung auf 172,50 M. gestellt.

In einer anderen Fabrik, welche mit 3000 PS arbeitete, stellten sich 1900 die Selbstkosten auf 196,82 M.

Die Betriebsergebnisse der Meraner Carbidwerke während des Jahres 1899 sind in L'éclairage électrique 1899 veröffentlicht. Wangemann vergleicht sie mit den Ergebnissen der älteren Öfen von 1897 und den neueren Öfen von 1903:

Herstellungskosten von 1 t Carbid:

	In alten Öfen	In Meran	In neuen Öfen
Rohmaterialien	124 M.	52,00 M.	60,90 M.
Gehälter	64 „	10,70 „	29,00 „
Löhne		15,30 „	
Frachten	47 „	2,00 „	6,10 „
Generalkosten	200 „	70,00 „	77,00 „
Abschreibungen	—	26,30 „	—
Im ganzen Kosten	435 M.	177,50 M.	173,00 M.

In den neuesten großen Fabriken soll sich der Herstellungspreis für 1 t Carbid auf nur 120 M. ohne Verpackung berechnen.

Wangemann gibt eine tabellarische Übersicht mit Einzelheiten der zwischen 1897 und 1903 in der Schweiz, in Österreich und in Norwegen eingerichteten Carbidfabriken (Chem. Ind. 1904, 281). Davon entfallen 9 auf die Schweiz, 7 auf Österreich und 4 auf Norwegen. Die größte davon verwendet aber nur 8000 PS.

Die Verkaufspreise für 100 kg Carbid loko Berlin waren nach Wangemann folgende in Mark:

	1897	1898	1899	1900	1901	1902	1903	1904	1905	1906
Januar . . .	—	40—50	60	35	28	32	27			
Februar . .	—	42—50	56	33,5	24,5	29	27			
März	38	50	55	33	24,5	29	27			
April. . . .	38	52	50	33	24	29	24,5			
Mai.	38	50	45	30	22	27	24,5			
Juni	40	49	42	26	21	27	24,5			
Juli.	40	48	40	26	21	27	24,5			
August . .	50	48	40	24	21,5	27	24,5			
September	50	48	40,5	23	25	27	24,5			
Oktober . .	50	45,5	43,5	22	28	27	24,5			
November.	55	48	40	22	30	27	24,5			
Dezember.	55	55	35	26	33,5	27	24,5			

Aus dieser Tabelle läßt sich die Wirkung der Syndizierung erkennen. Während in den ersten Jahren der Industrie 1895—1899 eine rasch steigende Nachfrage nach Carbid vorhanden war, entstanden so viele neue Fabriken, daß um die Mitte 1900 bereits etwa doppelt soviel Carbid erzeugt als verbraucht wurde. Deshalb mußten die Fabriken ihre Produktion einschränken. Dadurch arbeiteten sie teurer und das Geschäft wurde verlustbringend. Deshalb schlossen sie sich am 30. November 1900 zur „Verkaufsvereinigung der Vereinigten Carbidfabriken" zusammen, mit der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, vorm. Rößler in Frankfurt a. M. als alleiniger Verkaufsstelle. Da viele Fabriken aber fern geblieben waren, und die nordischen ein eigenes Syndikat bildeten, so wurde am 1. Sept. 1901 das zweite Syndikat gebildet, dessen Geschäftsführung die Elektrizitätsgesellschaft vorm. Schuckert übernahm. Dieses konnte 1902 und 1903 die Preise gleichmäßig halten, wurde aber im Frühjahr 1904 ebenfalls aufgelöst. Die Operation mit Schutzzöllen ist nur ein dürftiges Palliativ. Der Weisheit letzter Schluß besteht darin, für Calciumcarbid neue Verwendungsarten und Absatzquellen zu erschließen.

Die aussichtsreichste Verwendung ist sicher die Verarbeitung zu Kalkstickstoff. Aber Wangemann meint, daß der Kalkstickstoff nur dann konkurrenzfähig gegenüber dem Chilesalpeter und dem schwefelsauren Ammoniak werden kann, wenn der Selbstkostenpreis des Carbids bis auf etwa 140 M. für 1 t herabgedrückt wird. Er hält dies Ziel für erreichbar, wenn große Fabriken mit mehr als 10000 PS. aus Wasserkraft mit voller Ausnützung ihrer Anlagen Carbid erzeugen. Nach einer Handelsnotiz in der Zeitschr. angew. Chem. 1907, 470 soll der Herstellungspreis (ohne Verpackung) in manchen Fabriken schon auf 100 bis 120 M. für 1 t Carbid herabgedrückt sein.

Nach einer Notiz in der Vossischen Zeitung in Berlin v. 15. Nov. 1907 gab die Eisenbahnverwaltung von ihren Elektrizitätswerken am Lehrter-, Stettiner- und Schlesischen Bahnhof, dem Rangierbahnhof Rummelsburg und in Lichtenberg-Friedrichsfelde elektrischen Strom zum Preise von 28—34 Pfennig für die Kilowattstunde ab. Im Privatgebrauch stellte sich der Preis auf 40 Pfennig. Vom 1. April 1908 ab soll der Preis auf 16—20 Pfennig für die Kilowattstunde ermäßigt werden. Die Herstellungskosten betragen nur 5—6 Pfennig für die Kilowattstunde.

Anwendungen des Calciumcarbids. Die erste Verwendung des Calciumcarbids war diejenige zur Erzeugung von Acetylengas. Die Acetylenbeleuchtung hat sich rasch über die ganze Erde verbreitet, soweit der Verkehr gedrungen ist. Da das Acetylen bei seiner Verbrennung eine sehr hohe Temperatur entwickelt, so kann es auch zu Heiz- und Schmelzzwecken dienen. (Vgl. z. B. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 55.)

Die hohe Temperatur, welche das Acetylengas in seiner Verbrennung, namentlich mit reinem Sauerstoff entwickelt, wird in der Schneidelampe von Fouché benutzt, um dicke Stahlplatten und Panzerplatten mit Leichtigkeit glatt zu durchschneiden. Diese Eigenschaft des Acetylens machen sich sogar die Herren Diebe zunutze, indem sie, mit einer Büchse Calciumcarbid, einem Acetylengasentwickler, einer Flasche komprimierten Sauerstoffs und einem Schnittbrenner ausgerüstet, selbst die sonst sichersten Geldschränke öffnen.

Man hat auch vorgeschlagen, das Acetylengas in Lösung zu bringen, so daß es ähnlich wie Petroleum verbrannt werden kann. (Vgl. z. B. Chem. Ind. **1904**, 322.)

Die chemischen Derivate des Acetylens sind sehr vielfacher Verwendung fähig. (Vgl. z. B. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 56.)

Bei unvollständiger Verbrennung setzt das Acetylen fein verteilten Kohlenstoff ab, der als Ruß fabrikmäßig gewonnen, und im Handel als „Acetylenschwarz" wegen seiner guten Eigenschaften besonders geschätzt wird. (Vgl. z. B. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 674.)

Das Calciumcarbid selbst ist ein äußerst stark reduzierendes Mittel. Schon 1897 reduzierte Warren mit ihm die Oxyde von Blei, Zinn, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Molybdän und Wolfram, die bei Überschuß von Calciumcarbid Calciumlegierungen ergaben. (Vgl. z. B. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 674.) Leider steht der allgemeineren Verwendung des Calciumcarbids zu metallurgischen Zwecken gegenwärtig noch sein hoher Preis entgegen.

Da das auf mäßige Rotglut erhitzte Calciumcarbid Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxydgas rasch absorbiert, so hat A. Frank vorgeschlagen, diese Eigenschaft zu benutzen, um reines Wasserstoffgas für die Luftschiffahrt herzustellen. Das gewöhnliche „Wassergas" enthält durchschnittlich 50 Vol.-Proz. Wasserstoff, 40 Kohlenoxyd, 5 Kohlensäure, $4^1/_2$ Stickstoff und $^1/_2$ Vol.-Proz. Sauerstoff. Leitet man dieses Gasgemisch über mäßig erhitztes Calciumcarbid, so erhält man in einer Operation ein Wasserstoffgas, welches 99 bis 99,7 Vol.-Proz. Wasserstoff enthält. Der Rest besteht aus Stickstoff und Methan (Chemiker-Zeitg. Rep. **1906**, 312; **1907**, 170; Sonderabdruck der Chem.-Ztg. S. 30).

Die neueste Verwendung des Calciumcarbids, die sehr große Mengen davon zu verbrauchen verspricht, ist diejenige zur Fabrikation von Calciumcyanamid oder Kalkstickstoff.

Calciumcyanamid. Bei der Suche nach irgend einem neuen Verfahren, um den trägen atmosphärischen Stickstoff in eine chemische Verbindung zu bringen, fand Henri Moissan 1894, daß reines Calciumcarbid bei 1200° C keinen Stickstoff zu binden vermag.

Im Jahre 1895 beobachteten jedoch N. Caro und A. Frank, daß Baryumcarbid, mit Ätzkali, Pottasche und Kohle vermischt, Stickstoff bindet, wenn man über das glühende Gemisch einen Strom von Stickstoff und Wasserdampf leitet. Sie nahmen darauf das DRP. 88363 v. 31. März 1895,

von dem die heutige Kalkstickstoff-Industrie ausgeht. Der Patentanspruch richtet sich aber nur auf die Darstellung von Cyaniden, oder — wenn man auch metallisches Eisen zufügt, — auf die Darstellung von Ferrocyaniden.

Die Dynamit-Aktiengesellschaft vorm. Alfred Nobel & Co. in Hamburg richtete eine Versuchsanlage ein, um das neue Verfahren unter Leitung von Frank u. Caro praktisch auszuarbeiten (Zeitschr. angew. Chem. 1903, 659). Die Absorption des Stickstoffs stellte sich aber als so ungenügend heraus, daß Caro u. Frank sich entschlossen, statt des Stickstoffs Ammoniak anzuwenden, DRP. 92587 v. 1. Dez. 1895. Damit aber wäre das ganze Unternehmen ins Wasser gefallen, wenn es A. Frank nicht gelungen wäre, die Erfahrungen tüchtiger Mitarbeiter für sein Unternehmen zu gewinnen.

Diese Mitarbeiter sind Hermann Mehner, F. Rothe und H. Freudenberg.

Als A. Frank wegen Fortführung der Versuche mit der Firma Siemens & Halske in Berlin in Verbindung trat, waren die Mehnerschen Versuche noch im Gange. A. Frank konnte also dort die Erfahrungen benutzen, welche sich aus den Versuchen von Hermann Mehner über die Bindung des Luftstickstoffs ergaben. Man vergleiche S. 245 und Zeitschr. angew. Chem. 1903, 520, 533, 537. Die Ergebnisse der Mehner'schen Versuche sind nicht von ihm selbst veröffentlicht worden, sondern später nur teilweise durch G. Erlwein.

Hermann Mehner hat von seiner Mitarbeiterschaft an den Erfolgen der Herren Frank und Caro durch die Vermittelung der Herren Siemens & Halske erst nachträglich Kenntnis erlangt.[1])

F. Rothe (Zeitschr. angew. Chem. 1903, 658 u. 659) hatte sich bereits im Winter 1895/96 bei der Firma A. Beringer & Söhne in Charlottenburg eingehend mit der Stickstoffaufnahme durch Carbide beschäftigt, und gefunden, daß es für die Erzeugung von Cyaniden wichtig wäre, reinen trockenen Stickstoff anzuwenden. Daraufhin meldete die Firma A. Beringer & Söhne 1897 ein deutsches Patent an, B. 20334 (12), welches aber nicht zur Erteilung gelangte.

Auf Anregung von Emil Beringer übernahm F. Rothe Mitte 1897 von A. Frank den Auftrag, die Hamburger Versuche fortzusetzen, um das Frank'sche „Blutlaugensalz-Verfahren" technisch durchzuführen.

Im Anschluß an diese Arbeiten gelang es F. Rothe im Frühjahr 1898, nachzuweisen, daß die Bindung des Stickstoffs durch die Carbide der Erdalkalien nicht unter Bildung von Cyanüren, sondern unter Bildung von Cyanamiden stattfindet, während Kohle abgespalten wird:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C.$$

F. Rothe fand auch schon, daß die Cyanamidbildung in unmittelbarem Anschluß an die Carbidbildung in einer Operation erfolgt:

$$BaCO_3 + 3C + N_2 = BaCN_2 + 3CO.$$

F. Rothe suchte auf seine Entdeckungen Patente nach, mußte sie aber den Bedingungen seines Anstellungsvertrages gemäß an A. Frank abtreten. Frank u. Caro's DRP. 108971, 116087 und 116088 v.

[1]) Privatmitteilung von Herrn Professor Dr. Hermann Mehner.

16. Juni 1898 enthalten im wesentlichen die Ergebnisse der Rothe'schen Arbeiten.[1])

H. Freudenberg (Zeitschr. angew. Chem. 1903, 753) hat die ersten Versuche gemacht, das Calciumcyanamid als Düngemittel zu prüfen. Die Gelegenheit dazu wurde ebenfalls durch A. Frank geboten.

Die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler in Frankfurt a. M. betätigte 1899 und 1900 ein lebhaftes Interesse an der Fabrikation von Calciumcarbid und der weiteren Entwicklung dieser jungen Industrie. Deshalb wandte A. Frank sich an sie mit dem Vorschlage, die Eigenschaft des Baryumcarbids, Stickstoff zu binden, zu einem technisch brauchbaren Verfahren auszugestalten, um Cyanalkalien zu fabrizieren. Bei den hierzu erforderlichen Versuchen fand H. Freudenberg, daß zwar das Baryumcarbid, mit Soda oder Pottasche vermischt, Cyanalkali liefert, daß aber das Calciumcarbid eine ungiftige Cyanverbindung (Calciumcyanamid) bildet. Bei dem hohen Stickstoffgehalt dieser Verbindung lag der Gedanke nahe, sie als Düngemittel zu prüfen. Als Freudenberg bereits mit Düngungsversuchen beschäftigt war, kam von A. Frank die briefliche Aufforderung dazu.

Um Streitigkeiten zu vermeiden, wurde beschlossen, die Patente auf Frank's und Freudenberg's Namen gemeinschaftlich zu nehmen, und sie gleichzeitig auf die neugebildete Cyanid-Gesellschaft in Berlin zu übertragen. Auf diese Weise ist es gekommen, daß das DRP. 152260 v. 1. Mai 1901 der Cyanid-Gesellschaft auf Anwendung des Kalkstickstoffs als Düngemittel im wesentlichen Freudenberg'sche Arbeit enthält.

Auch das von G. Erlwein (Zeitschr. angew. Chem. 1903, 535) erwähnte Verfahren zur Herstellung von Cyannatrium durch Zusammenschmelzen von Calciumcyanamid und Kochsalz, welches dort der Cyanid-Gesellschaft zugeschrieben wird, stammt von H. Freudenberg her (DRP. 138867).

Aber so hoch man auch die Verdienste dieser drei Mitbegründer der Kalkstickstoffindustrie einschätzen mag, so verschwinden sie doch gegenüber dem überwältigenden Verdienst von A. Frank, dessen zusammenfassende, rastlose und doch unermüdliche Arbeit die heutige Kalkstickstoffindustrie geschaffen hat. Ohne seine Tätigkeit würden wir wahrscheinlich nur Laboratoriumsberichte kennen, und vielleicht Patentschriften, um die sich niemand kümmert. Deshalb hat der Verein deutscher Chemiker sich selbst geehrt, indem er dem verdienten Mann, einer Zierde der deutschen chemischen Industrie, die goldene Liebig-Denkmünze zuerkannte (Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1501). Die „Umschau" in Frankfurt a. M. brachte 1907, 499 sein Bild.

Entstehung des Calciumcyanamids. Wenn Stickstoff über rotglühendes Baryumcarbid geleitet wird, so bildet sich, wie Caro u. Frank 1895 beobachteten, Cyanbaryum:

$$BaC_2 + N_2 \quad Ba(CN)_2.$$

[1]) Es handelt sich hier um die leidige und schwierige Streitfrage, ob die Erfindung eines Angestellten sein patentfähiges geistiges Eigentum ist, oder ob sie Eigentum des Dienstherrn ist, der dem Angestellten die Gelegenheit und die Mittel geboten hat, die Erfindung oder Entdeckung zu machen. In diesem Falle gilt nicht F. Rothe, sondern A. Frank als der Entdecker des Calciumcyanamids. Man vergleiche die Reichsgerichtsentscheidung vom 19. April 1907, Chem. Ind. 1907, 219; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 888, 1099, 1614; Zeitschr. für Industrierecht 1906, 194; 1907, 104. Auch L. Gottscho, Über Erfinderrecht der Angestellten, im Berl. Tageblatt v. 3. Febr. 1908, Ab.

Aber diese Reaktion ist nicht vollständig. Wie Rothe 1897 oder 1898 feststellte, nehmen an der Cyanidbildung nur etwa 30 Proz. des in Reaktion getretenen Carbids teil (Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 534). Der übrige Teil bildet unter Kohlenstoffabscheidung Baryumcyanamid:

$$BaC_2 + N_2 = BaCN_2 + C$$

Dieser Körper geht erst durch Umschmelzen mit Soda oder Pottasche unter Wiedereintritt von Kohle in das gewünschte Cyanbaryum bzw. Alkalicyanür über.

Das Calciumcarbid verhält sich etwas anders. Wie Rothe in Hamburg 1898, Freudenberg in Frankfurt a. M. wahrscheinlich 1899 und Pfleger in Berlin wahrscheinlich 1900 fanden, bindet rotglühendes Calciumcarbid einen Teil des darüber geleiteten reinen trockenen Stickstoffs nicht in Form von Cyancalcium, sondern unter Kohleabscheidung in Form von Calciumcyanamid:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C.$$

Auf diese Weise erhält man aus dem rohen Calciumcarbid mit 75 bis 85 Proz. CaC_2 eine durch Kalk und Kohle verunreinigte Calciumcyanamidmasse, welche 85—95 Proz. der theoretisch möglichen Stickstoffmenge aufgenommen hat, und einen Stickstoffgehalt von 20—23,5 Proz. zeigt.

Durch Umschmelzen mit Soda kann man 90—95 Proz. des Stickstoffs in die Form von Cyannatrium überführen.

Wie aus dieser aus dem Vortrage von G. Erlwein 1903 entnommenen Angabe hervorgeht, ist die Reaktion, durch welche Calciumcyanamid entsteht, ebenfalls nicht ganz vollständig. Namentlich erfordert die Bindung des Stickstoffs zu lange Zeit, während welcher man die Rotglut des Calciumcarbids aufrecht erhalten muß. In Labatoriumsversuchen spielt das Brennmaterial keine Rolle; aber wenn man die Reaktion zu einer industriell brauchbaren gestalten will, so muß man auf Mittel sinnen, um die Reaktion rascher verlaufen zu lassen, um dadurch an Heizmaterial zu sparen.

Der nächstliegende Gedanke war, die Carbidbildung mit der Cyanamidbildung zu einer Operation zu vereinigen. Wenn man die Carbidschmelze unter Zuleitung von Stickstoff vornimmt, so erhält man sofort Cyanamid:

$$BaCO_3 + 3C + N_2 = BaCN_2 + 3CO$$

(nach Rothe, Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 658) oder nach G. Erlwein (Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 535):

$$CaO + 2C + 2N = CaCN_2 + CO.$$

Es ist jedoch jetzt noch nicht deutlich erkennbar, ob diese direkte Darstellung des Calciumcyanamids für den Großbetrieb zweckmäßig ist. Wenn die Verzögerung, welche die direkte Darstellung des Cyanamids verursacht, so bedeutend ist, daß die Zeit und die Anlage vorteilhafter zur Erzeugung von Carbid verwendet würden, so wird man sicher an der Fabrikation von Carbid festhalten, und es besonderen Anlagen überlassen, daraus Kalkstickstoff herzustellen.

Für diese nun ist es wirtschaftlich wichtig, den Prozeß der Cyanamidbildung zu beschleunigen. Wenn man sich der Beobachtung Moissan's von 1894 erinnert, daß reines CaC_2 keinen Stickstoff bindet, während das 75 prozentige Calciumcarbid dies tut, so muß man schließen, daß die Verunreinigungen des letzteren, also namentlich das CaO, die Bindung des

Stickstoffs herbeiführen oder einleiten. Dadurch war der Weg vorgezeichnet, um die Cyanamidbildung zu beschleunigen: nämlich durch Zumischung geeigneter Körper. Caro und Frank hatten bereits 1895 Soda, Pottasche, Oxydhydrate, Metalloxyde und metallisches Eisen probiert; aber der richtige Körper war noch nicht darunter. Solche entdeckte erst Polzenius 1901 im Kochsalz oder Chlorcalcium oder anderen Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden.

Polzenius hat seine Entdeckung im Auftrage der Gesellschaft für Stickstoffdünger in Westeregeln gemacht, die das DRP. 163320 darauf erlangte. Als Beispiel führt die Patentschrift an: 62 g Calciumcarbid (wahrscheinlich das übliche mit 75 Proz. CaC_2) werden mit 18,7 g Calciumchlorid gemischt in einer Stickstoffatmosphäre bis zur Rotglut erhitzt. Dabei tritt eine lebhafte Stickstoffabsorption ein. Man erhält nach kurzer Zeit etwa 100 g eines Produktes mit 19,3 Proz. Stickstoff.

Im Anschluß an den Vortrag von G. Erlwein über die Entwicklung der Kalkstickstoffindustrie 1906 haben G. Bredig, W. Fraenkel und E. Wilke dieses neue Verfahren 1907 eingehend untersucht. Gleichzeitig haben auch F. Foerster und Hans Jacoby darüber gearbeitet.

Versuche bei 800° C zeigten, daß Calciumcarbid allein während 2 Stunden nur soviel Stickstoff aufnimmt, daß das Produkt 3—4 Proz. N enthält. Wenn man das Calciumcarbid aber mit 10 Proz. $CaCl_2$ vermischte, so enthielt der in 2 Stunden gebildete Kalkstickstoff 21,77 bis 22,17 Proz. N.

Während Moissan gezeigt hatte, daß reines CaC_2 selbst bei 1200° C keinen Stickstoff zu binden vermag; — während Frank und Caro die Fähigkeit des unreinen Calciumcarbids, Stickstoff zu binden, seinem Gehalt an CaO zuschrieben, aber längere Zeit hindurch eine Temperatur von 1100° C aufrecht erhalten mußten, um genügend hochprozentigen Kalkstickstoff zu erhalten; — während F. Carlson 1906 die Reaktionstemperatur durch Zumischung von Fluorcalcium (Flußspat) auf 900° C ermäßigt hatte; — konnte man jetzt nach dem Verfahren von Polzenius durch Zumischung von Chlorcalcium schon bei 700—800° C nach nur zweistündiger Einwirkung einen hochprozentigen Kalkstickstoff herstellen.

Bredig benutzte zu seinen Untersuchungen ein Calciumcarbid von folgender Zusammensetzung:

84,6	Proz.	CaC_2
10,7	„	H_2CaO_2
2,0	„	in HCl lösliche Verbindungen
2,7	„	in HCl unlöslicher Rückstand
100,0	Proz.	

Er hat hier den vorhandenen Kalk nicht als Oxyd, sondern als Hydroxyd angenommen. Es hat also wahrscheinlich schon ein Verlust durch Zersetzung und Entwicklung von Acetylen stattgefunden. Da Calciumcarbid sich mit Calciumhydroxyd schon bei 650° C unter Entweichen von Acetylen in Calciumoxyd umsetzt:

$$CaC_2 + H_2CaO_2 = 2\,CaO + C_2H_2$$

so muß man, wenn man eine solche Mischung rasch auf 800° C erhitzt, sorgfältig allen Sauerstoff (Luft) ausschließen, weil sonst Explosionen eintreten.

Das Calciumcarbid von der oben angeführten Zusammensetzung könnte bei vollständiger Sättigung mit Stickstoff einen Kalkstickstoff mit

27,2 Proz. N liefern. Die Absorption ist aber wohl niemals vollständig, oder würde zu lange Zeit erfordern.

Foerster und Jacoby haben auch den Einfluß des Druckes geprüft. Wenn man dem Calciumcarbid 15 Proz. $CaCl_2$ zumischt, so erhält man nach zweistündigem Erhitzen auf 800° C unter einem Druck von 132 mm Wassersäule einen Kalkstickstoff von 17,6 Proz. N; unter einem Druck von 1840 mm Wassersäule dagegen einen solchen mit 19,9 Proz. N.

O. Kühling hat 1907 den Zusatz von Calciumchlorid sogar bis auf 30 Proz. gesteigert. Wenn sich dies Verfahren bewährte, hätte man darin ein bequemes Mittel, um das lästige Chlorcalcium als Düngstoff zu verwerten.[1])

Darstellung des Kalkstickstoffs. Eine Schilderung der fabrikmäßigen Darstellung des Kalkstickstoffs zu versuchen, ist jetzt noch verfrüht. An allen Orten, wo dieses neue Düngmittel hergestellt wird, ist man noch mit Versuchen beschäftigt, um die zweckmäßigsten Apparate und Verfahrungsweisen zu finden und zu erproben. Die bisher in der Literatur veröffentlichten Kalkstickstoff-Öfen, sind so schematisch gezeichnet, daß man sie für den praktischen Gebrauch sehr beträchtlich umgestalten müßte. So gab Erlwein in seinem Vortrage (Zeitschr. f. Elektrochemie **1906**, 551) eine Abbildung des Azotierungsofens von Piano d'Orta in Italien. In derselben Zeitschr. **1906**, 665, findet sich auch die Abbildung eines elektrischen Ofens zur direkten Darstellung von Kalkstickstoff nach Siemens & Halske.

In der Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde **1906**, 745 wird erwähnt, daß das Calciumcarbid bei 700—1000° C begierig Stickstoff aufnimmt und ein graues Pulver bildet. Eine schematische Abbildung der in Piano d'Orta benutzten Apparate ist beigefügt.

Eine sehr interessante Seite dieser Fabrikation besteht darin, daß sie reinen Stickstoff erfordert. A. Frank begann seine Fabrikation in der Weise, daß er atmosphärische Luft über glühende Kupferdrehspäne leitete. Dabei wurde der Sauerstoff unter Bildung von Kupferoxyd festgehalten, während der Stickstoff für den Prozeß verfügbar wurde. Der oben erwähnte erste Ofen von Piano d'Orta zeigt noch diese Einrichtung. Selbstverständlich ist ein solches Verfahren viel zu teuer, um einen Körper herzustellen, der als Düngemittel dienen soll. Trotzdem war das Verfahren technisch korrekt. Es galt, den Kalkstickstoff überhaupt erst durch irgend ein technisches Verfahren darzustellen — unbekümmert um die Kosten. Erst nachdem dies gelungen war, wurde es Aufgabe der Technik, das Verfahren zu vervollkommnen, um die Herstellungskosten herabzusetzen.

Hierzu ist nun Aussicht vorhanden durch das Linde'sche Verfahren der fraktionierten Destillation der flüssigen Luft.

Das Verfahren, atmosphärische Luft zu verflüssigen, ist zuerst 1891 von Konrad Mix[2]) angegeben worden, aber an der Abneigung der damals maßgebenden Persönlichkeit, H. v. Helmholtz, sich mit der Sache zu beschäftigen, 1893 gescheitert. Erst C. v. Linde nahm den Gedanken auf und führte ihn zu vollem Erfolge durch, DRP. 88824 v. 5. Juni 1895

[1]) Diese Eigenschaft des Chlorcalciums, die Bindung des Stickstoffs zu befördern, steht vielleicht in Zusammenhang mit seiner Eigenschaft, Ammoniak zu absorbieren. Man vergleiche die Seite 183 angeführten Beobachtungen von Rose, Persoz, Rammelsberg und Knab von 1866 und die zahlreichen späteren Vorschläge. Die hier stattfindenden chemischen Vorgänge bedürfen noch der Aufklärung.

[2]) Konrad Mix, Chemische Rundschau **1897**, 61, 122 und 147. Diese Zeitschrift hat nur etwa 9 Monate bestanden.

(12); Engl. Pat. 12528 v. 1895; Belg. Pat. 116384; Franz. Pat. 248638; Schweizer Patent 10704 v. 1895.[1])

Das Verfahren wurde durch einen Vortrag vor Mitgliedern des Vereins deutscher Ingenieure in der Technischen Hochschule zu Charlottenburg am 6. Januar 1897 bekannt, in welchem Linde die Verflüssigung der Luft vorführte.[2])

Wenn flüssige Luft verdampft, so entweicht zuerst fast reiner Stickstoff. In dem Maße aber, wie sich der Sauerstoff in der zurückbleibenden Flüssigkeit anreichert, mischt sich dem Stickstoff auch Sauerstoff bei. Dieser kann aber durch Abkühlung wieder verdichtet werden, so daß man bei regelmäßigem Betriebe einen Strom von nahezu reinem Stickstoffgas und eine Flüssigkeit erhält, die größtenteils aus Sauerstoff besteht. Außer C. v. Linde haben noch mehrere andere Erfinder an diesem Prozeß gearbeitet, wie aus der beigefügten Literatur zu ersehen ist.

Auf diese Weise könnte man den für die Kalkstickstoffindustrie erforderlichen Stickstoff zu sehr billigem Preise erlangen. Denn der Stickstoff wäre hierbei nur eine Art Abfall von der Sauerstoffdarstellung. Auf welche Weise die beiden Industriezweige am zweckmäßigsten mit einander zu verbinden sind, scheint noch nicht ganz festzustehen, jedenfalls ist darüber noch keine Mitteilung an die Öffentlichkeit gedrungen. A. Frank gibt nur an, daß ein solches Verfahren in Piano d'Orta bereits mit Erfolg benutzt wird (Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 838).

Zusammensetzung des Kalkstickstoffs. Das reine Calciumcyanamid $CaCN_2$ hat das Molekulargewicht 80, und enthält 50 Proz. Calcium, 15 Proz. Kohlenstoff und 35 Proz. Stickstoff.

Da man in der Fabrikation von Kalkstickstoff — wie Erlwein in seinem Vortrage von 1903 anführte — aber von einem rohen Calciumcarbid mit nur 75—80 Proz. CaC_2 ausgeht, und dieses nur 85—95 Proz. der theoretischen Menge Stickstoff aufnimmt, so erhält man eine schwarze Kalkstickstoffmasse mit 20—23,5 Proz. Stickstoff. Dies entspricht einem Gehalt von 57—67 Proz. $CaCN_2$. Der übrige Teil besteht aus Kalk, unverändertem Calciumcarbid und Kohle.

In der Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde **1906**, 745; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1063, wird die Kalkstickstoffmasse von Piano d'Orta als ein graues Pulver geschildert von folgender Zusammensetzung:

57	Proz.	Calciumcyanamid
21	„	Ätzkalk
14	„	Kohlenstoff
2	„	Kieselsäure
4	„	Eisen
98	Proz.	

Bei der direkten Darstellung von Kalkstickstoff nach der Formel

$$CaO + 2C + 2N = CaCN_2 + CO$$

wie sie von Siemens & Halske in ihrer Versuchsfabrik zu Martinikenfelde bei Berlin in einem sogenannten Widerstandsofen ausgeführt wurde, erhielt man eine Kalkstickstoffmasse mit nur 12—14 Proz. Stickstoff. Diese Masse enthielt demnach nur 34—40 Proz. $CaCN_2$ (Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 535).

[1]) Chem. Rundschau **1896**, 27; Chem. Ind. **1897**, 71.

[2]) Alle Fachblätter, Zeitschriften und Zeitungen brachten damals Berichte darüber, z. B. auch die Chemische Rundschau **1897**, 23; Zeitschr. Ver. deutsch. Ingenieure, u. a.

Polzenius erhielt 1901 in der Gesellschaft für Stickstoffdünger in Westeregeln aus 62 g Calciumcarbid mit etwa 75 Proz. CaC_2 und 18,7 g Chlorcalcium ungefähr 100 g eines Produktes mit 19,3 Proz. Stickstoff. Dies entsprach einem Gehalt von 55,14 Proz. $CaCN_2$. Der Rest bestand aus etwa 15,5 Proz. Kalk und Kohle in Carbid; 2,39 Proz. unverändertem CaC_2; 18,7 Proz. $CaCl_2$ und 8,27 Proz. abgespaltenem Kohlenstoffe (Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1909).

Einige andere Analysen, die sich innerhalb der hier angegebenen Grenzen bewegen, sind schon früher (S. 261 und 263) angeführt worden. Da das Verfahren von Polzenius gegenwärtig das beste und billigste zu sein scheint, so darf man wohl annehmen, daß der gegenwärtig in den Handel kommende Kalkstickstoff einen Durchschnittsgehalt von 19 Proz. Stickstoff besitzt (entsprechend einem Gehalt von 54,3 Proz. $CaCN_2$).

Eigenschaften des Calciumcyanamids. Die wichtigste Eigenschaft des Calciumcyanamids ist die, daß es sich mit überhitztem Wasserdampf oder auch durch heißes Wasser unter Druck glatt in Calciumcarbonat und Ammoniak umsetzt:

$$CaCN_2 + 3\,H_2O = CaCO_3 + 2\,NH_3.$$

Dieselbe Reaktion findet auch mit dem Cyanamid selbst statt. Ersetzt man das Ca durch H_2, so kann man die Verbindung H_2CN_2 auch deutlicher als Cyanamid $CN \cdot NH_2$ schreiben und erhält:

$$CN \cdot NH_2 + 3\,H_2O = (NH_4)_2CO_3$$

d. h. kohlensaures Ammoniak oder Ammmoniumcarbonat als Umsetzungsprodukt. Adolf Frank beschreibt in seinem DRP. 134289 v. 25. Nov. 1900 (12) einen Apparat zur Gewinnung von Ammoniak aus Calciumcyanamid. Der Apparat besteht aus einer geschlossenen Kammer mit Hürden, auf denen der Kalkstickstoff ausgebreitet ist, und der Einwirkung von überhitztem Dampf ausgesetzt wird. Die entweichenden ammoniakhaltigen Dämpfe werden in Schwefelsäure aufgefangen. Der Apparat ist auch in Donath & Frenzel, 1907, S. 241 abgebildet. Er eignet sich aber nicht für den Großbetrieb, da er intermittierende Arbeit voraussetzt. Für den Großbetrieb mußte man den Apparat anders konstruieren, um ununterbrochene Arbeit zu ermöglichen. (Vgl. Seite 266.)

Die Calciumcyanamidmasse bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung vieler verwandter Körper. Es ist dabei gleichgültig, ob sie nach dem Verfahren von Siemens & Halske oder nach dem Verfahren von Frank-Pfleger gewonnen wurde (Zeitschr. angew. Chem. 1903, 521 u. 535).

Durch einen einfachen und technisch leicht ausführbaren Auslaugungsprozeß kann man aus der Masse ein gut kristallierendes weißes Salz von salmiakähnlichem Aussehen gewinnen: das Dicyandiamid. Man braucht die filtrierte klare und farblose heiße Lauge nur abzukühlen, um dieses Salz fast vollständig in kristallinischer Form abzuscheiden. Die Umsetzung während des Auslaugens erfolgt nach folgender Formel:

$$2\,CaCN_2 + 4\,H_2O = 2\,Ca(OH)_2 + (CN \cdot NH_2)_2$$

Das reine Cyanamid oder die homologe Verbindung Dicyandiamid enthält 28,57 Proz. Kohlenstoff, 66,67 Proz. Stickstoff und 4,76 Proz. Wasserstoff.

Das Cyanamid $CN \cdot NH_2$ bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur. Es geht durch Wasseraufnahme in Harnstoff über:

$$CN_2H_2 + H_2O = CO(NH_2)_2$$

und kann daher als Ausgangsmaterial für die große Reihe der Harnstoffderivate benutzt werden. Durch Vereinigung mit Sarkosin (Methylglycin) kann man Kreatin herstellen (Dr. Frank, Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 538). N. Caro hat ein Verfahren ausgearbeitet, um aus Dialkalicyanamid und Phenylglycin künstlichen Indigo herzustellen (Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 839). Die Farbenfabriken vorm F. Bayer & Co., DRP. 151597, Chem.-Zeitg. **1904**, 533, benutzen das Cyanamid zur Darstellung von Cyanacetylcyanamid.

Das Dicyandiamid bildet sich bei 40–50° C durch Polymerisation des Cyanamids. Es kann ebenfalls Wasser aufnehmen und geht dadurch in das stark ätzende Dicyandiamidin über.

Wenn man das Dicyandiamid mit Soda und Kohle zusammenschmilzt, so geht ein beträchtlicher Prozentsatz des vorhandenen Stickstoffs in Cyannatrium über, während außerdem noch flüchtiges Ammoniak und als Sublimationsprodukt ein Gemisch aus Cyanamiden, darunter Melamin (Tricyantriamid), entsteht. Läßt man die Sublimation außer Betracht, so verläuft die Umschmelzung nach der Formel:

$$(CN \cdot NH_2)_2 + Na_2CO_3 + 2C = 2NaCN + NH_3 + H + 3CO + N.$$

Das hierbei entweichende Ammoniak wird in bekannter Weise in Schwefelsäure aufgefangen und zu schwefelsaurem Ammoniak verarbeitet. Das sublimierte Cyanamidgemisch geht in die nächste Schmelze zurück. Man erhält auf diese Weise ein rein weißes kristallinisches Cyannatrium oder Cyankalium, welches keinerlei weitere Reinigung erfordert, sondern sofort als 100prozentige Ware in den Handel gebracht werden kann.

Auf diese Weise bildet der Kalkstickstoff das Rohmaterial für ein neues und sicheres Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden.

Man kann den Kalkstickstoff aber auch direkt auf Cyanide verschmelzen. Wenn man Kalkstickstoff mit Kochsalz zusammenschmilzt, so erhält man eine Masse mit etwa 30 Proz. Cyannatrium (Freudenberg, Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 753; Erlwein, ib. 535). Da hierbei Chlorcalcium entsteht, so kann man zu diesem Verfahren auch den nach Polzenius dargestellten Kalkstickstoff benutzen. Will man aus solcher Schmelze reines Cyannatrium herstellen, so hat man die schwierige Aufgabe zu lösen, das Chlorcalcium zu entfernen. Dies kann zwar auf den Umwege über Chlornatrium geschehen, ist aber, selbst wenn man die Lauge beständig alkalisch hält, stets mit Verlusten verbunden. Aber man braucht das Cyannatrium aus dieser Schmelze gar nicht zu isolieren: Man kann sie als sogenanntes „Cyankaliumsurrogat" direkt zur Goldlaugerei verwenden. Die Gegenwart von Chlorcalcium ist dabei nicht hinderlich.

Ob das Einatmen des Staubes, der beim Mahlen von Kalkstickstoff entsteht, gesundheitsschädlich ist, scheint noch nicht untersucht zu sein. Es ist namentlich die Frage, ob durch die Einwirkung der Kohlensäure in der ausgeatmeten Luft Blausäure entstehen kann. Es fehlen noch die Angaben, wie der Kalkstickstoff sich unter der gleichzeitigen Einwirkung von Feuchtigkeit und Kohlensäure bei etwa 37° C verhält.

Hjalmar von Feilitzen (Chem.-Ztg. **1907**, 31, 385; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1779) machte einige Mitteilungen über das Verhalten des nach dem Verfahren von Polzenius in Westeregeln dargestellten Stick-

stoffkalks bei der Lagerung. Dieser Kalkstickstoff zieht wegen seines Chlorcalciumgehalts Feuchtigkeit aus der Luft an, backt zu Klumpen zusammen, macht die Säcke mürbe, und verliert etwas Ammoniak. In einem Falle war nach viermonatlichem Lagern ein Stickstoffverlust von 1,18 Proz. entstanden.

Weitere Eigenschaften und Wirkungen des Kalkstickstoffs, die sich aus seinem hohen Stickstoffgehalt ergeben, werden wir in dem Abschnitt über Anwendungen des Kalkstickstoffs anführen.

Anwendungen des Kalkstickstoffs. Die Anwendungen des Kalkstickstoffs ergeben sich aus seinen eben angeführten Eigenschaften. Die voraussichtlich wichtigste Anwendung ist diejenige als Düngemittel, der wir einen besonderen Abschnitt widmen werden.

Für die Darstellung von Ammoniak und Ammoniumsulfat aus Kalkstickstoff sind noch keine Apparate veröffentlicht worden, die sich für den Großbetrieb eignen. Vorbilder dazu sind vorhanden, z. B. der tunnelförmige Ofen von Weldon-Péchiney zum Trocknen des Magnesiumoxychlorids, mit Schleusen an beiden Enden zum Einführen und zum Herausnehmen der Hordenwagen; Engl. Pat. 14654 v. 27. Oktob. 1887; DRP. 45720 v. 18. Novemb. 1887; Chem. Ind. **1889**, 245. Eine Abbildung des Ofens findet sich z. B. auch in Lunge, Sodaindustrie, Band III, 1896, S. 521.

Die Darstellung von Cyannatrium oder Cyankalium und von schwefelsaurem Ammoniak aus Dicyandiamid steckt noch in den ersten Anfängen industrieller Entwicklung.

Das „Cyankaliumsurrogat", welches nach Freudenberg durch einfaches Zusammenschmelzen von Kalkstickstoff mit Kochsalz erhalten wird, dürfte am raschesten Eingang in die Industrie finden. Die Goldlaugereien in Transvaal könnten entweder dieses 30prozentige Surrogat einführen, oder sie könnten Kalkstickstoff einführen und das Zusammenschmelzen mit Kochsalz selbst vornehmen; oder sie könnten den Kalkstickstoff an Ort und Stelle erzeugen, und daraus das gewünschte Cyanalkali herstellen.[1])

A. Frank (Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 839) führte an, daß das Dicyandiamid sich als kühlender Zusatz zu Sprengstoffen bewährt hat. Da dieser Körper 66,6 Proz. Stickstoff enthält, der bei der plötzlichen Zersetzung als inertes Gas auftritt, so bewirkt die Zumischung von Dicyandiamid oder seiner Salze zu einem Sprengstoff eine beträchtliche Erhöhung des Gasdrucks während der Explosion und gleichzeitig eine Herabsetzung der Verbrennungstemperatur. Denn die geringen Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff, die im Dicyandiamid enthalten sind, erzeugen bei ihrer Verbrennung sehr viel weniger Wärme, als erforderlich ist, um den vorhandenen Stickstoff aus der gebundenen festen Form in Gasform zu versetzen. Die fehlende Wärme wird daher den übrigen Bestandteilen des Sprengstoffs während der Explosion entzogen. Diese Herabsetzung der Verbrennungstemperatur kann sogar so weit gehen, daß beim Schuß aus einem Geschütz nicht bloß der Pulverrauch, sondern auch der Pulverblitz verschwindet. Bei Anwendung von Geschützpulvern, wie Cordit und Filit, die durch ihre hohe Verbrennungstemperatur die Züge des Geschützrohrs rasch zerstören, ist daher die Zumischung von Dicyandiamid von großer Bedeutung. Weiteres darüber in der Zeitschr. angew. Chem. **1907**,

[1]) Die kolossalen Wasserkräfte der Victoria Falls des Zambesi könnten auch dazu nutzbar gemacht werden.

1684 und in der Chem.-Ztg. 1907, Sonderabdruck S. 31; auch in der „Umschau", Frankfurt a. M. 1907, 838.

In der Waffenfabrik von Ludwig Löwe & Co. in Berlin kam man auf den Gedanken, das gelbe Blutlaugensalz, welches seit langer Zeit von Schlossern und Schmieden zum Härten und Verstählen von Eisen benutzt wird, durch das rohe Calciumcyanamid zu ersetzen. Mehrere Versuche mit Werkzeugstahl und Gesteinsbohrern, Maschinenteilen und Panzerplatten zeigten so vorzügliche Ergebnisse, daß dieses neue Härtungsmittel mit Sicherheit auf allgemeine Anwendung in der Maschinenindustrie rechnen darf. Es wird unter dem kürzeren Namen „Ferrodur" in den Handel gebracht.

Düngewert des Kalkstickstoffs. Die leichte und vollständige Umsetzung des Calciumcyanamids mit Wasser in Calciumcarbonat und Ammoniak:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

oder die des Cyanamids in Ammoniumcarbonat:

$$CN \cdot NH_2 + 3H_2O = (NH_4)_2CO_3$$

veranlaßten Herrn Dr. H. Freudenberg von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. die ersten Versuche anzustellen, um die Verwendung des Kalkstickstoffs als Düngemittel zu prüfen (Zeitschr. angew. Chem. 1903, 753). Gleichzeitig kam auch Herr Professor Dr. A. Frank in Charlottenburg auf diesen Gedanken, den er dann mit gewohnter Energie sogleich mächtig förderte. Die Grundlage für die Verwendung des Kalkstickstoffs als Düngemittel bildete das von Freudenberg und Frank gemeinsam erlangte und an die Cyanidgesellschaft in Berlin übertragene DRP. 152260 v. 1. Mai 1901 (16) nebst Zusatz 154505 v. 11. Febr. 1902 (16).

Die ersten systematischen Düngungsversuche in größerem Maßstabe mit den verschiedenen Kulturpflanzen in Vegetationsgefäßen und auf freiem Felde wurden 1901 und 1902 von Paul Wagner in Darmstadt (Landwirtschaftliche Versuchsstation) und von Gerlach in Posen durchgeführt (Zeitschr. angew. Chem. 1906, 838). Die Ergebnisse dieser Versuche waren so günstig, daß man sehr bald in zahlreichen landwirtschaftlichen Versuchs- und Lehranstalten des In- und Auslandes ähnliche Versuche anstellte, um den Düngewert des Kalkstickstoffs zu prüfen. Da das Cyanamid und das Dicyanamid sich gegen Reagentien und Lösungsmittel verschieden verhalten, so war es möglich, den Verlauf des Düngungsprozesses ziemlich genau zu verfolgen. Danach ist der Verlauf ungefähr folgender:

Nachdem die Vermischung des Kalkstickstoffs mit der Ackererde stattgefunden hat, tritt zunächst unter Einwirkung der Bodenfeuchtigkeit und der Kohlensäure ein Zerfall des Calciumcyanamids in kohlensauren Kalk und Cyanamid ein. Das Cyanamid geht dann wahrscheinlich durch Aufnahme von Wasser zunächst in Harnstoff über. Dieser kann sich leicht umsetzen und spalten. Als Endprodukte der Zersetzung sind überall Ammoniak und durch dessen Nitrifikation Salpetersäure nachgewiesen worden.

Loehnis in Leipzig und Perotti in Rom haben auch durch direkte Versuche ermittelt, daß bei diesem Umwandlungsprozeß des Kalkstickstoffs eine Reihe von Bakterien mitwirkt, welche sich in fast allen humushaltigen Böden finden. Daraus erklärt sich die von anderer Seite be-

obachtete Tatsache, daß Kalkstickstoff auf sterilem Sandboden und auf saurem Moorboden, wo diese Bakterien nicht vorkommen, nur geringe oder doch nur langsame Wirkung zeigt. Perotti und andere haben deshalb empfohlen, den Kalkstickstoff vor dem Aufstreuen und Unterpflügen mit etwas gutem Humusboden zu vermischen. Für denselben Zweck hält er auch Torf für sehr geeignet, besonders weil dieser die Eigenschaft besitzt, die aus dem Cyanamid entstandenen ammoniakalischen Stoffe festzuhalten. Überdies schreibt er den Humussubstanzen, welche in Mengen bis zu über 80 Proz. im Torf enthalten sind, günstige Wirkungen zu. Sie erleichtern die rasche Bildung assimilierbarer Produkte (Zeitschr. Elektrochem. **1905**. 639).

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten auch Bolin 1904 und R. Otto 1905 (aus Donath und Frenzel, l. c. S. 243 entnommen). Bolin fand, daß man die besten Erträge erzielt, wenn man den Kalkstickstoff etwa 8—14 Tage vor der Saat in den Boden bringt. Er darf mit den Körnern nicht direkt in Berührung kommen und muß daher tief untergepflügt werden. Otto hat vergleichende Versuche mit verschiedenen Düngemitteln bei gärtnerischen Kulturpflanzen angestellt. Er fand, daß der Kalkstickstoff nur eine allmähliche Wirkung ausübt, die auf die langsame Zersetzung im Boden zurückzuführen ist, und empfiehlt daher gleichfalls, frühzeitig zu düngen, um etwaige schädliche Wirkungen zu vermeiden, die bei gleichzeitiger Einbringung von Pflanze und Kalkstickstoff in den Boden hier und da beobachtet worden sind, z. B. bei Salat.

Wegen der Wirkungen des Kalkstickstoffs auf die einzelnen Kulturpflanzen muß auf die landwirtschaftliche Fachliteratur verwiesen werden. Es sei nur erwähnt, daß ähnlich wie Wagner in Darmstadt und Gerlach in Posen 1901 und 1902 auch Liechti 1903 fand, daß der Stickstoff im Kalkstickstoff bei Haferkulturen ungefähr denselben Düngewert besitzt, wie der Stickstoff im Ammoniumsulfat, dagegen nur etwa 86 Proz. des Düngewertes des Salpeterstickstoffs. W. v. Knierim in Riga fand den Düngewert des Kalkstickstoffs für Hafer 1905 sogar noch größer als denjenigen des Salpeters. Vgl. S. 176.

Über die zweckmäßigen Mengen Kalkstickstoff, die man zur Düngung eines Kulturfeldes verwendet, hat A. Frank den in Berlin versammelten Landwirten folgende Angaben gemacht: Je nach Beschaffenheit des Bodens und der zu erzielenden Feldfrucht gibt man 150—300 kg Kalkstickstoff auf ein Hektar, was einer Stickstoffmenge von 30—60 kg entspricht. Um Belästigung der Feldarbeiter durch Verstäuben des gemahlenen Düngemittels zu vermeiden, und um es gleichmäßiger verteilen zu können, mischt man es mit der doppelten Menge trockener Erde. Das Ausstreuen dieser Mischung wird am besten 8—14 Tage vor der Aussaat vorgenommen, am besten unmittelbar vor dem Umpflügen. Jedenfalls muß das Düngemittel sobald wie möglich durch Einpflügen oder Einhacken auf 8- 12 cm tief mit dem Boden vermischt werden, damit dieser die durch die Einwirkung der Bodenfeuchtigkeit entstehenden Produkte aufnehmen kann. Der Kalkstickstoff haftet gut im Boden, und wird nicht so leicht durch Regen ausgewaschen, wie der Chilesalpeter.

Gegen die Verwendung des Kalkstickstoffs als Düngemittel sind einige Bedenken geäußert worden, die sich namentlich an die Besorgnis knüpften, daß bei der Zersetzung des Calciumcyanamids im Erdboden, z. B. unter Einwirkung der Kohlensäure des Bodens, giftige Cyanverbindungen entstehen könnten. Das scheint nicht der Fall zu sein, oder höchstens nur ganz im Anfange der Zersetzung. Diese Frage erfordert

noch genauere Untersuchung. Die Besorgnis, daß außer dem zuerst entstehenden Cyanamid auch Dicyandiamid, und aus diesem durch Wasseraufnahme das sehr ätzende Dicyandiamidin entstehen könnte, ist unbegründet. Die Polymerisation des Cyanamids findet erst bei Temperaturen von 40—50° C statt, die im Erdboden der gemäßigten Zone niemals vorkommen.

Ferner erschien der kleine Rest von unveränderten Calciumcarbid im Kalkstickstoff und das daraus entstehende Acetylen als bedenklich. Auch diese Besorgnis hat sich als nicht zutreffend erwiesen. Trotzdem hat die Cyanid-Gesellschaft in ihrem DRP. 154505 v. 11. Febr. 1902 (16) ein Mittel angegeben, um diesen kleinen Carbidrest aus dem Kalkstickstoff zu entfernen, indem sie ihn mit Wasser behandelt. Wenn dieses Patent auch anfechtbar ist, so hat es doch auf ein Verfahren aufmerksam gemacht, um durch Vermischung von Superphosphat mit Cyanamid einen Mischdünger herzustellen, der reich an Phosphor und Stickstoff, aber arm an Kalk ist, und der sich daher besonders für kalkreiche Böden eignet.

Endlich befürchtete man nachteilige Wirkungen des Chlorcalciums in dem nach dem Verfahren von Polzenius dargestellten Kalkstickstoff. Auch diese Besorgnis hat A. Frank zerstreut (Zeitschr. angew. Chem. 1906, 839). Der Chlorgehalt der Staßfurter Kalidüngsalze wurde früher für schädlich gehalten. Er hat sich aber in vieljähriger Erfahrung als unschädlich herausgestellt. Von allen Kulturpflanzen ist höchstens der Tabak empfindlich gegen Chloride, namentlich Chlornatrium. Für Tabakfelder muß man daher chlorfreien Düngstoff, wie z. B. Guano, wählen.

Trotz dieser weit ausgedehnten und eingehenden Versuche 1901 bis 1906 ist man doch noch nicht zu einem abgeklärten Urteil über den Düngewert des Kalkstickstoffs gelangt. Eine unserer ersten landwirtschaftlichen Auktoritäten in Düngstoffen, Herr Geheimer Rat Professor Dr. Paul Wagner in Darmstadt, sagte darüber in seinem Vortrage von 1906 (Paul Parey in Berlin 1906) S. 39:

> „Der Kalkstickstoff wird bereits auf den Markt gebracht; und da man das Kilogramm Stickstoff in diesem Düngemittel noch etwas billiger erhält, als im Chilisalpeter und Ammoniaksalz, so hat die Frage nach seinem Düngewert praktisches Interesse gewonnen. Mein Urteil über den Düngewert der Kalkstickstoffe ist noch nicht abgeschlossen; unsere Forschungen sind noch nicht beendet. Aber folgendes kann ich Ihnen sagen:
>
> Der Stickstoff dieses neuen Düngemittels ist an sich nicht aufnehmbar für die Pflanze, aber er geht im Boden ziemlich schnell und vollständig in Ammoniak und Salpetersäure über, falls die Bedingungen hierfür günstig sind, und er erreicht dann — wenn auch nicht ganz — so doch sehr annähernd die Wirkung des Ammoniaksalzes. Günstige Bedingungen sind aber nicht bei allen Bodenarten und in allen Jahren vorhanden. Auf saurem Moorboden wirkt der Kalkstickstoff nachteilig, und auf allen Böden, die zu Säurebildung neigen, namentlich also auf humusreichen und zugleich kalkarmen Sandböden ist seine Wirkung unsicher.
>
> Ebenso eignet sich der Kalkstickstoff nicht für alle Kulturpflanzen. Futterrüben dürfen Sie nicht mit Kalkstickstoff düngen. Auf Futterrüben wirkt er in der Regel sehr schlecht. Die verhältnismäßig beste und sicherste Wirkung erhalten Sie, wenn Sie den Kalkstickstoff im Februar auf Winterroggen oder Winterweizen streuen. Sie werden zwar bemerken, daß die mit Kalkstickstoff gedüngten Pflanzen zunächst gelbliche Färbung annehmen. In der Regel aber wird diese verschwinden, sobald die Vegetation kräftig einsetzt, und die Wirkung des Kalkstickstoffs wird in vielen solcher Fälle — vielleicht in der Regel — derjenigen des Ammoniaksalzes kaum nachstehen.
>
> Es bleibt zu hoffen, daß es der Forschung gelingen wird, praktisch vorhandene Verhältnisse bestimmt anzugeben, unter welchen der Kalkstickstoff ebenso sicher, wenn auch etwas geringer als das Ammoniaksalz wirkt. Es bleibt zu hoffen, sage ich, denn heute kann ich Ihnen solche Verhältnisse noch nicht bestimmt genug angeben; auch wird es wohl niemals gelingen, unter allen Umständen vom Kalk-

stickstoff die Sicherheit der Salpeterwirkung zu erzielen. Ein Glück ist es jedenfalls, daß die Salpeterlager noch auf einige Jahrzehnte reichen, so daß wir Zeit gewinnen, die Frage des Ersatzes gründlich zu bearbeiten, und alles zu tun, was notwendig ist, um eine reiche und nie versiegende Quelle für Stickstoffdünger zu erschließen."

Herstellungskosten des Kalkstickstoffs. Über die Herstellungskosten des Kalkstickstoffs liegen bisher nur wenige Angaben von A. Frank und von Erlwein aus dem Jahre 1906 vor. Naturgemäß richtet sich der Gestehungspreis des Kalkstickstoffs nach dem Preise, mit dem das Calciumcarbid als Rohmaterial in die Fabrikation eintritt; — oder nach dem Preise der elektrischen Energie, welche man in dem direkten Verfahren nach Siemens & Halske aufwenden muß.

Nach A. Frank könnte man mit einem elektrischen Pferdekraftjahr, wenn die Energie ohne Unterbrechungen wirksam wäre, und wenn keine Verluste einträten, soviel Calciumcarbid erzeugen, daß man damit 772 kg Stickstoff binden könnte. Der auf diese Weise gewonnene Kalkstickstoff würde ungefähr 5000 kg Chilesalpeter entsprechen. Statt dessen hat man bisher in der Praxis nur eine Bindung von etwa 300 bis höchstens 330 kg Stickstoff erreicht. Diese Menge entspricht ungefähr 2000 kg Chilesalpeter oder 1600 kg Ammoniumsulfat.

Mit Aufwand einer Pferdestärke (735,3 Watt) war es bisher noch nicht möglich, mehr als 1 t Calciumcarbid im Jahre herzustellen. Dieses geht zum Preise von 120—150 Mark für die Tonne in die Fabrikation ein. 1 t Calciumcarbit kann 200—230 kg Stickstoff binden, wodurch 1200 bis 1230 kg Kalkstickstoff entstehen.

Mit einem Kilowattjahr (= 1,36 Pferdestärkenjahr) kann man also bisher nur erst etwa 1360 kg Calciumcarbid erzeugen, damit 272—313 kg Stickstoff binden, und dadurch 1632—1673 kg Kalkstickstoff gewinnen.

Über die Kosten der letzteren Fabrikation sind noch keine Angaben in die Öffentlichkeit gedrungen. Um aber den Kalkstickstoff überhaupt als Düngstoff einführen zu können, sind die bis jetzt vorhandenen Fabriken gezwungen, den Kalkstickstoff zu einem so niedrigen Preise an den Markt zu bringen, daß 1 kg Stickstoff in Form von Kalkstickstoff für den Käufer sich billiger stellt als 1 kg Stickstoff in Form von schwefelsaurem Ammoniak oder Chilesalpeter. Ob die bis jetzt entstandenen Kalkstickstoffabriken dabei mit Gewinn oder mit Verlust arbeiten, ist vor der Hand unerheblich. Sollte sich ein Verlust herausstellen, so muß er einige Jahre getragen werden, bis der Kalkstickstoff sichere Abnehmer gefunden hat. Während dieser Zeit muß man suchen, die Herstellungskosten herabzusetzen, also die Fabrikation zu vervollkommnen, ohne den Verkaufspreis zu erhöhen.

Lage der Kalkstickstoffindustrie. Die erste Gesellschaft zur Ausgestaltung der Kalkstickstoffindustrie war die „Cyanid-Gesellschaft", die sich um das Jahr 1901 bildete. Ihr gehörten die Herren Siemens & Halske in Berlin, die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. und Dr. A. Frank in Charlottenburg an (Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 520, 533, 753). Nach wenigen Monaten aber schied die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt aus, um ihre eigenen Wege zu gehen. Seitdem nahm die Cyanid-Gesellschaft ihren Sitz in Berlin. Sie bestand nun aus folgenden technischen Mitgliedern: Dr. Adolf Frank (sen.), Dr. Georg Erlwein und M. Voigt von der Firma Siemens & Halske in Berlin und Dr. Albert Frank (jun.) (Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 536).

In der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt hat zuerst Freudenberg und darauf Pfleger selbständige Untersuchungen über die Fabrikation von Kalkstickstoff angestellt (Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 753; 520).

Ferner hat die Gesellschaft für Stickstoffdünger in Westeregeln das Verfahren von Polzenius seit 1901 zur leichteren Herstellung von Kalkstickstoff ausgearbeitet.

Nimmt man dazu die „Westdeutschen Thomasphosphatwerke", so sind in Deutschland vier voneinander unabhängige Gesellschaften mit der Fabrikation von Kalkstickstoff beschäftigt.

In Italien sind zunächst drei Gesellschaften zu nennen (Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 838); die Stammfirma: Società Italiana di Elettrochimica, der die großen Wasserkräfte der Pescara angehören; — Società Italiana per la Fabbricazione dei Prodotti Azotati, welche die erste große Fabrik in Piano d'Orta in Betrieb gesetzt hat; — und die jüngste große Gesellschaft: Società Generale per la Cianamide in Rom. Letztere Gesellschaft ist auf Anregung des Professors Angelo Menozzi in Mailand gegründet worden, um die Hilfsmittel der erstgenannten Gesellschaften zusammenzufassen und eine große industrielle Organisation zu schaffen. Diese Gesellschaft hat alle auf die Fabrikation von Kalkstickstoff bezüglichen Patente angekauft und an die zweitgenannte Società Italiana per la Fabbricazione dei Prodotti Azotati abgetreten, um die Fabrik in Piano d'Orta zu vergrößern, und neue Fabriken an der Pescara und an anderen Orten anzulegen. Dazu gehört eine Fabrik in Fiume.

Aber außerdem hat die Società Generale per la Cianamide die Anlage von Fabriken an anderen mit billiger Wasserkraft versehenen Orten in Frankreich, Spanien, in der Schweiz und in Norwegen vorbereitet oder bereits gesichert.

Erlwein führte an, daß die Fabrik in Piano d'Orta bis zu einer Produktion von 14000 t Kalkstickstoff im Jahre erweitert wurde (Zeitschr. Elektrochem. **1906**, 551; Chem. Ind. **1907**, 510). Außerdem waren Fabriken in Selenico, Almissa und Lonza im Entstehen begriffen.

Die Fabrik zu Selenico oder Sebenico in Dalmatien benutzt die Wasserfälle der Kerka. Andere Anlagen sind bei Briançon am Genfer See und bei Martigny im Rhonetal geplant. Weitere Unternehmungen sind in der beigefügten Literatur angeführt.

Aus der Cyanid-Gesellschaft in Berlin und der Società Generale per la Cianamida in Rom ist 1907 eine neue Gesellschaft: Stickstoffwerke in Berlin entstanden, welche eine große Fabrik in der Nähe von Spandau errichten will (Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1078).

Die Antwort auf die Frage, ob und wie diese Fabriken sich rentieren, wird noch geheim gehalten. Sie stehen aber alle unter dem Zwange, den Kalkstickstoff zu einem gewissen niedrigen Preise auf den Markt zu bringen. Denn, wenn der Landwirt den Stickstoff in Form von Kalkstickstoff nicht billiger kaufen kann, als in Form von schwefelsaurem Ammoniak oder Chilesalpeter, so kauft er ihn überhaupt nicht.

Aus dieser einengenden Bedingung — wenigstens soweit sie als eine Einschränkung ihrer Bewegungsfreiheit empfunden wird — kann die Kalkstickstoffindustrie sich auf zweierlei Weisen befreien.

1. die Kalkstickstoffindustrie kann Mittel finden, um die Herstellungskosten des Kalkstickstoffs so bedeutend herabzusetzen, daß die vorhandene Preisgrenze gar nicht mehr als Grenze empfunden wird. Dies

kann dadurch geschehen, daß man für die Anlage von Fabriken solche Orte wählt, wo die erforderliche Energie sehr billig ist, und von wo aus der Absatz nicht gar zu sehr erschwert wird; oder gleichzeitig durch technische Vervollkommnung der Darstellungsmethoden. Hierin, und namentlich in der Herstellung und der Verwendung des Linde'schen Stickstoffs, ist noch ein weiter Spielraum vorhanden.

2. Die Kalkstickstoffindustrie kann für ihre Erzeugnisse neue Absatzrichtungen finden, aus denen sie soviel Gewinn zieht, daß sie den Kalkstickstoff selbst zu einem sehr niedrigen Preise an die Landwirte abgeben kann. Dies kann auf sehr viele verschiedene Weisen geschehen, die heute noch gar nicht zu übersehen sind. So kann man z. B. aus dem Kalkstickstoff Cyanalkali herstellen, das immer noch hoch im Preise steht; oder man kann aus dem Cyanamid oder dem Dicyanamid Ammoniak gewinnen, und dies entweder in Form von schwefelsaurem Ammoniak in den Handel bringen, oder man kann das Ammoniak mit Hilfe des Linde'schen Sauerstoffs zu Salpeter oxydieren, und damit dem Chilesalpeter oder dem Kalksalpeter Norwegens entgegentreten. Oder man kann das aus Kalkstickstoff gewonnene Ammoniak benutzen, um die durch Oxydation des Luftstickstoffs erzeugte Salpetersäure zu Ammoniumnitrat zu binden.

Wir stehen hier am Anfang einer vielversprechenden neuen Industrie.

Literatur über Cyanide, Carbide und Cyanamide.

Dawes beobachtete 1835 Cyankalium bei beginnender Schlackenbildung in Hochöfen. Breneman, J. Chem. Soc. 1859, 11, Nr. 1 u. 2; Zeitschr. angew. Chem. 1890, 173; Chem. Ind. 1895. 287.

Lewis Thomson stellt 1839 Cyankalium her durch Erhitzen von Koks, Pottasche und Eisenfeilspänen. Dinglers J. 1839, 73, 281.

Hare in Amerika hat schon um das Jahr 1839 in der Höhlung einer Kohlenkathode, ohne es zu wissen, eine kleine Menge Calciumcarbid dargestellt. Denn statt des gewünschten Calciums erhielt er eine Masse, welche mit Wasser ein stark riechendes Gas entwickelte. Journ. de Pharm. 1839, II, 24, 146. Entnommen aus den Verhandlungen des Reichsgerichts im Prozeß Bullier und Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1766.

Newton nahm 1843 das erste, Engl. Pat. auf Darstellung von Cyanmetallen aus Stickstoff.

Thomas Bramwell, Eng. Pat. 9985 v. 13. Dez. 1843 (für A. V. Newton) 1 sh 4 d. Benutzung des Stickstoffs der Luft oder der Endgase der Schwefelsäurefabriken zur Herstellung von Cyanverbindungen. Holzkohle wird mit konzentrierter Sodalösung getränkt, getrocknet, und in einer Tonretorte auf Weißglut erhitzt. Die Retorte von ovalem Querschnitt steht senkrecht im Ofen und ruht auf einer gußeisernen, ebenfalls senkrechten Retorte, die zum Abkühlen dient. Letztere steht in einem Becken zum Ablöschen auf. Die Luft wird durch eine Schicht glühenden Koks oder Kohlen getrieben, um allen Sauerstoff zu binden, ehe sie in die Retorte eintritt. Die Abgase werden durch eine Lösung von Eisenoxydulsalz gezogen. Dinglers J. 1845, 95, 293.

Possoz und Boissière, Franz. Pat. v. 24. Dez. 1843 auf Fabrikation von Cyanüren unter Anwendung von Kohle und Baryt. (Journal of Arts 1845, 380; Hofmanns Bericht 1875, S. 281.)

W. G. Turner, Engl. Pat. 10097 v. 11. März 1844, benutzte zum ersten Male Guano zur Fabrikation von Ammoniak und Cyansalzen.

Langlois erhielt Cyankalium aus Kaliumcarbonat und Kohle sowohl mit trockener, als auch mit feuchter Luft. Ann. chim. et phys. 1844 [3], 10, 117.

Bergeron und Couput, Franz. Pat. v. 29. Okt. 1844 auf Darstellung von Cyankalium und Cyannatrium.

Allhusen, Franz. Pat. v. 31. Okt. 1844 auf Darstellung von Ammoniaksalzen und Cyanverbindungen.

Robert Bunsen und L. Playfair bestätigten 1845 die Cyanbildung bei metallurgischen Prozessen, namentlich im Hochofenbetriebe. (Vgl. Seite 180.)

Robert Bunsen hat 1847 nachgewiesen, daß man den Stickstoff der atmosphärischen Luft chemisch binden kann, wenn man Alkalien mit Kohle im Stickstoffstrom glüht. Die von ihm angegebene Formel lautet:

$$Na_2CO_3 + 4\,C + 2\,N = 2\,NaCN + 3\,CO.$$

Der Flugstaub enthält Cyannatrium, welches mit Wasser behandelt, Ammoniak liefert. Journ. prakt. Chem. **1847**, 392.

Thomas Bramwell, Engl. Pat. 11553 v. 6. April 1847 mit 2 großen Tafeln, Zusatz zum Engl. Pat. 9985 v. 1843. Apparat zur Erzeugung von Cyanüren. Holzkohle, die mit Pottaschlauge getränkt ist, wird in einem turmartigen Schachtofen mit Düsen in der Mitte möglichst stark erhitzt. Der Turmschacht ist mit einem Erhitzungsofen versehen, so daß vollständige Verbrennung zu Kohlensäure stattfindet. Die Düsen sind in der Mitte rings um den Ofen angebracht. Der Luftstrom steigt aufwärts, so daß oben nasses Material beschikt werden kann. Das Verfahren wurde später von Binks 1857 und von Solvay 1888 erneuert.

Crane und Jullion, Engl. Pat. 12028 v. 18. Januar 1848. Leiten Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs (N_2O_2 oder N_2O_3) mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff gemischt über katalytische Substanz (Platin oder Platinschwamm oder platinierten Asbest) in auf 600° Fahr. (= 315° C) erhitzten Röhren, um Ammoniak oder Cyanverbindungen darzustellen.

Desfosses hat gefunden, daß in hoher Temperatur fixes Alkali bei Gegenwart von Kohle Stickstoff aufnimmt und Cyanür bildet. Journ. de Pharm. **14**, 280; das kann sein III Ser. 1848 oder IV., 1871, oder V., 1880. (Aus Donath und Frenzel, **1907**, 207 entnommen.)

Chr. Binks, Engl. Pat. 34 v. 3. Januar 1857, wollte Cyanalkalien darstellen, indem er mit Soda getränkte Kohle in Hochöfen verbrannte.

Possoz zeigte, daß Natrium zur Cyanbildung weniger geeignet ist, als Kalium. Compt. rend. 1858, **47**, 209; Dinglers J. 1858, **150**, 129; Graeger in W. J. **1858**, 81.

H. Caron hat Calcium dargestellt, indem er Chlorcalcium mit Zink und Natrium im Windofen erhitzte. Offenbar erhielt er dabei zum Teil auch Calciumcarbid. Wagners Jahresber. **1860**, S. 1; Chem. Ind. **1895**, 226.

Deville und Wöhler beobachteten, daß Stickstoff sich leicht durch Silicium binden läßt, und stellten Stickstoffsilicium dar. Liebigs Ann. 1859, **110**, 248. Vgl. Schützenberger, 1882.

Margueritte und Sourdeval haben viele Patente auf Darstellung von Ammoniak genommen: In den Engl. Patenten (durch W. Clark) 1027 v. 24. April 1860; 1171 v. 11. Mai 1860 und 408 v. 19. Febr. 1861 beschrieben sie folgendes Verfahren: Eine Mischung aus Witherit mit Steinkohlenpech und Sägemehl wird in sauerstofffreiem Gasgemisch stark geglüht. Dadurch entsteht Cyanbaryum, welches mit Wasserdampf zersetzt wird:

$$Ba(CN)_2 + 4H_2O = 2NH_3 + H_2BaO_2 + 2CO.$$

In den Franz. Patenten 48330 v. 31. Januar 1861 nebst den Zusätzen v. 16. Januar 1862, 3. Febr. 1862, 24. Febr. 1862 und 7. Aug. 1862 beschreiben dieselben Erfinder die Darstellung von Cyanüren.

Friedrich Wöhler hat Calciumcarbid CaC_2 dargestellt, indem er eine Legierung von Zink und Calcium mit Kohle erhitzte. Er beobachtete, daß das Calciumcarbid sich mit Wasser glatt zu Calciumhydroxyd H_2CaO_2 und Acetylen C_2H_2 umsetzt. Liebigs Ann. Chem. Pharm. 1862, **124**, 220; **134**, 200; Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1050.

Basset, Franz. Pat. 57430 v. 17. Febr. 1863: Künstliche Darstellung von Ammoniak nd Salpetersäure durch Bildung von Cyanverbindungen.

Margueritte, Franz. Pat. 57502 v. 24. Febr. 1863, auf Darstellung von Cyanammonium und anderen Cyanalkalien. In dem weiteren Franz. Pat. 63419 v. 11. Juni 1864 beschrieb er die Fabrikation von Ammonsulfat aus Gyps und Gaswasser: Fein gemahlener Gyps wird mit der Lösung von kohlensaurem Ammoniak kalt oder höchstens bei 60—80° C digeriert.

W. H. Tooth, Engl. Pat. 1513 v. 17. Juni 1864: Cyanofen.

Peter Spence gewann Rhodanammonium aus den erschöpften Brühen der Gaswasser-Destillation durch Fällen mit Kupfervitriol. Chem. News 1868, **18**, 110 und 131.

Berthelot wies nach, daß Acetylen unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung sich mit Stickstoff vereinigt und Blausäure bildet. Ebenso geht das Kaliumcarbid K_2C_2 durch Absorption vom Stickstoff in Cyankalium über. Compt. rend. 1868, **67**, 141 und 1141; W. J. **1869**, 200.

Berthollet, Ann. Chim. Phys. 1858, IV, **15**, 60, vereinigte Acetylen und Stickstoff zu Blausäure. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1811. (Dieses Zitat ist nicht ganz sicher.)

R. Spence, Gewinnung von Blutlaugensalz aus Laming'scher Masse. Ber. chem. Ges. **1871**, 685.

Ellis wollte die Abwässer der Destillation auf Cyanverbindungen verarbeiten W. J. **1875**, 471).

Briegleb und Geuther fanden, daß Magnesiumnitrid, mit Kohlenoxyd erhitzt, Cyan liefert. J. prakt. Chem. 1877, **123**, 228.

Blairs leitete Stickstoff über glühendes Pottasche-Kohlegemisch, um Cyanverbindungen darzustellen. Dinglers J. 1878, **230**, 93.

Dr. Ernst und Fricke, DRP. 13913 v. 2. März 1880 (121): Darstellung von Stickstoff aus Luft mittels Sauerstoff-entziehender Stoffe unter höherem Druck. Gelöscht.

V. Alder, Engl. Pat. 1004 v. 1880; DRP. 12351 v. 11. März 1880 (12); Franz. Pat.

135591 v. 15. März 1880: Darstellung von Alkali-Cyanüren aus dem Stickstoff der Luft. Mit Zusätzen v. 29. Dez. 1881; 25. Nov. 1882 und 5. Dez. 1884 (Chem. Ind. **1881**, 117).

Ury de Günzburg und Tscherniac, Franz. Pat. 140327 v. 24. Dez. 1880: Synthese von Cyanüren.

Pellet, Franz. Pat. 143009 v. 24. Mai 1881: Darstellung von trockenem Stickstoff.

Glenck, Verwendung von Rhodanammonium in der Färberei. Dinglers J. 1881, **241**, 399.

R. Lederer und Gintl, DRP. 17874 v. 1881, calcinieren Schlempe in einer mechanischen Retorte.

Schützenberger und Colson wiesen nach, daß das reine Siliciumnitrid N_3Si_2 sich erst bei Weißglut bildet, und daß das von Deville und Wöhler 1859 erhaltene ein Siliciumcarbonitrid NSi_2C_2 war. Compt. rend. 1882, **94**, 1710.

Gesellschaft Azote, Franz. Pat. 149441 v. 8. Juni 1882: Gewinnung von Ammoniak durch Cyanüre, in sehr ausführlicher Beschreibung.

H. Kunheim und H. Zimmermann, Franz. Pat. 156416 v. 5. Juli 1883; DRP. 26884 v. 10. Sept. 1883: Gewinnung von Ferrocyanüren aus alter Gasreinigungsmasse.

Märker, Die giftigen Wirkungen des Rhodanammoniums auf den Pflanzenwuchs. Zentralbl. Agrikult.-Chem. **1883**, 497.

L. Q. Brin und A. Brin in Paris, Engl. Pat. 3089 v. 21. Juni 1883; DRP. 15298; Franz. Pat. 156527 v. 12. Juli 1883: Fabrikation von Ammoniak. Wollen Baryt-Koks auf 1470° Fahr. erhitzen und Luft darüber leiten, um Baryumcyanür zu bilden; aus diesem soll durch Wasserdampf bei 570° Fahr. Ammoniak gewonnen werden (Journ. Soc. Chem. Ind. **1884**, 173. Chem. Ind. **1884**, 288).

L. Mond, Neuerungen in der Darstellung von Cyanverbindungen und des Ammoniaks. J. Gasbel. **1883**, 663.

G. de Vigne, DRP. 27297 v. 31. Aug. 1883; Franz. Pat. 157321 v. 31. Aug. 1883: Fabrikation von Cyanoferrüren.

Hempel und Sternberg, DRP. 33936 v. 21. Nov. 1884: Darstellung von Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse.

J. Young, Engl. Pat. 16046 v. 1885 empfiehlt die Darstellung von Cyanverbindungen mit Hilfe von Retorten aus Dolomit.

Figuier versuchte, aus Methan und Stickstoff Blausäure herzustellen. Compt. rend. 1886, **102**, 694.

C. F. Claus, Engl. Pat. 7580 und 7582 v. 2. Juni 1886: Gewinnung von Ammoniakverbindungen aus Kohlengas.

C. F. Claus, Engl. Pat. 7583, 7584 und 7585 v. 5. Juni 1886: Gewinnung von Cyanverbindungen bei der Reinigung von Leuchtgas. J. Gasbel. **1886**, 518; J. Soc. Chem. Ind. **1887**, 29.

R. Gasch, Über den Gehalt gebrauchter Gasreinigungsmasse an Rhodanammonium. Chem.-Ztg. **1886**, 214 und 274; J. Gasbel. **1887**, 313.

Fr. Nafzger, Zur Fabrikation der Rhodansalze. Chem.-Ztg. **1886**, 370.

Knublauch, DRP. 41930 v. 18. Aug. 1886 (12): Gewinnung von Cyanverbindungen.

Parker und Robinson, Engl. Pat. 17447 v. 30. Nov. 1888: Darstellung von Cyanverbindungen aus Sulphocyanaten auf elektrolytischem Wege. Chem. Ind. **1890**, 184.

Brenemann studierte die Bedingungen der Cyanbildung aus Kohlenstoff und Stickstoff und gab ein Verzeichnis. J. Amer. Chem. Soc. 1889, **11**, Nr. 1 und 2; Zeitschr. angew. Chem. **1890**, 173; Lunge-Köhler, Ammoniak, **1900**, 19.

W. Siepermann, Grüneberg und Flemming, DRP. 51562 v. 7. Aug. 1889 (Zusatz zu 38012 v. 10. März 1886): Darstellung von Cyanalkalien. Chem. Ind. **1890**, 223.

J. C. Fell, Engl. Pat. 20722 v. 1889, Gewinnung von Ammoniak aus Cyanüren und Wasserdampf nach bekanntem Verfahren. J. Soc. Chem. Ind. **1890**, 392.

Levoir und Romily fanden, daß durch Verbrennen von Leuchtgas und Ammoniak Ammoniumcyanid gebildet wird. Zeitschr. angew. Chem. **1890**, 178.

Fawsitt, Über die Bedingungen der Cyanbildung. J. Soc. Chem. Ind. **1890**, 30. (Vgl. Brenemann 1889.)

W. Hempel meint, daß die Cyanbildung durch Druck begünstigt wird. Ber. chem. Ges. **1890**, 3388—3390; F. J. **1891**, 588.

Hempel hat Alkaliverbindungen unter Druck in Cyanide übergeführt (Ber. d. d. chem. Ges. 1890, **23**, 3388).

Lowthian Bell, Über die Bildung von Cyanmetallen im Hochofen. Journ. Soc. Chem. Ind. **1890**, 722.

L. K. Böhm meldete 1891 ein Amerik. Pat. an, welches aber erst 1895 erteilt wurde. Er beansprucht damit die Priorität der fabrikmäßigen Darstellung des Calciumcarbids. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1058.

L. K. Böhm, Amer. Pat. 464719 v. 8. Dez. 1891: Darstellung von Calciumcarbid. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1060.

T. L. Willson, Amerik. Pat. 486575 v. 22. Nov. 1892 nebst mehreren Zusätzen, z. B

492377, der schon am 5. Aug. 1892 eingereicht war. Er stellte im elektrischen Ofen Calciumcarbid her, und daraus Acetylen. Chem. Ind. **1895**, 72, 226, 295, Amer. Manufact. and Iron World **1898**, 875; „Kraft und Licht" 1898, Nr. 23 und 24; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 631; **1899**, 153 und 1060.

W. Crookes, Chem. News 1892, 65, 301.

Ludwig Bühring, Bericht über die Fabrikation künstlicher Düngemittel in den Jahren 1891 und 1892. Chem. Ind. **1893**, 338.

J. V. Esop, Ausführliche Mitteilungen über die Verarbeitung der gebrauchten Gasreinigungsmasse. Chem. Ind. **1892**, 6.

G. Th. Beilby, DRP. 74554 v. 5. Febr. 1892: stellt Alkalicyanüre dar, indem er Ammoniakgas über ein glühendes Gemisch aus Alkalicarbonat und Kohle leitet. Chem. Ind. **1894**, 340; **1895**, 15.

J. D. Gilmour, DRP. 73816 v. 28. Sept. 1893, stellt Cyanverbindungen her, indem er Stickstoff über ein Gemisch aus Alkali und Kohle leitet. Chem. Ind. **1894**, 296; F. J. **1894**, 575.

P. R. de Lambilly, DRP. 63722, 69316 und 78573: Gewinnung von Ammoniak auf dem Umwege über Cyanüre. Zeitschr. angew. Chem. **1892**, 527; **1905**, 1764; Chem. Ind. **1893**, 340.

Hood und Salamon, DRP. 72044; Engl. Pat. 21239 v. 8. Nov. 1893, stellen Cyannatrium dar, indem sie Soda mit Zinn schmelzen und Ammoniak und Kohlensäure darüber leiten. Chem. Ind. **1894**, 464; **1895**, 100.

British Cyanides Comp., DRP. 81110, Zusatz zu 72044, hat das Verfahren, vereinfacht.

Crowther, Engl. Pat. 11964 v. 1893, gewinnt Kupferrhodanür aus den erschöpften Brühen der Gaswasser-Destillation.

J. Young, Engl. Pat. 24856 v. 27. Dez. 1893: Darstellung von Cyaniden oder Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft. Chem. Ind. **1895**, 100. Young greift damit auf das Verfahren von P. R. de Lambilly zurück, welches in früheren Patentschriften beschrieben ist. Chem. Ind. **1893**, 340.

L. M. Bullier, DRP. 77108 v. 20. Febr. 1894: Darstellung von Kohlenstoffverbindungen der Erdalkalimetalle z. B. aus gebranntem Kalk und Kohle im Moissanschen Ofen; — von Acetylen, Cyaniden und Dijodoform. Fischers Jahresber. **1894**, 384. Dieses Patent ist vom Reichsgericht am 16. Juni 1898 für ungültig erklärt worden. Chem. Ind. **1895**, 295; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 631; **1899**, 1061; Chem. Ind. **1904**, 279.

Henri Moissan verbesserte seinen elektrischen Ofen zur Erzeugung von Calciumcarbid. (Eine deutsche Ausgabe von Th. Zettel erschien 1897.) Er fand allgemein, daß die Carbide der zweiwertigen Metalle Acetylen, die Carbide der Eisengruppe dagegen Methan CH_4 liefern. Compt. rend. v. 12. Dez. 1892 und v. 20. Nov. 1895; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 631; **1899**, 1060.

Moissan hat gezeigt, daß reines Calciumcarbid bei 1200° C keinen Stickstoff zu binden vermag. Compt. rend. 1894, **118**, 501; Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 101.

Hermann Mehner, Engl. Pat. 6621 v. 1894: Elektrischer Schachtofen zur Darstellung von Cyanüren und Ammoniak (Ber. d. d. chem. Ges. 1890, **23**, 3388). Identisch mit:

J. R. Readman, Engl. Pat. 6621 v. 1894, erhitzt Barymcarbonat mit Kohle, um Cyan zu erhalten. Chem. Ind. **1895**, 123.

H. Aitken, DRP. 84078 v. 5. April 1894 (12), Gewinnung von Cyanverbindungen aus Hochöfen. Chem. Ind. **1896**, 103.

J. F. G. Hornig, DRP. 81769 v. 6. April 1894 (12), will reine Cyanüre darstellen, indem er Metalldämpfe auf Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen einwirken läßt. Chem. Ind. **1896**, 10.

Mackay und Hutcheson, Engl. Pat. 6925 v. 7. April 1894 und 13315 v. 10. Juli 1894: Schachtofen zur Darstellung von Cyanüren aus Alkalicarbonat und Kohle. Chem. Ind. **1895**, 462; **1896**, 84.

H. Y. Castner, Engl. Pat. 12219 v. 23. Juni 1894: 12229 v. 20. Juni 1894: Franz. Pat. 239643 v. 1894; DRP. 90999 v. 18. Nov. 1894 (12), Verfahren und Apparat zur Herstellung von Cyanalkalien. Er stellt zunächst durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Natriummetall bei etwa 400° C Natriumamid dar, und läßt dieses auf rotglühende Kohle tropfen, wodurch Cyannatrium gebildet wird, während Wasserstoffgas entweicht. Chem. Ind. **1896**, 83, 84; **1897**, 254; Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 288.

British Cyanides Comp., Engl. Pat. 14154 v. 1894; DRP. 85492: Darstellung von Rhodanammonium nach dem Verfahren von 1893.

Hood und Salomon, Engl. Pat. 21239 v. 8. Nov. 1893; DRP. 87613 v. 4. Sept. 1894 (12), stellen Cyannatrium dar, indem sie Soda mit Zink glühen und Ammoniak darüber leiten:

$$Na_2CO_3 + Zn + NH_3 = NaCN + HNaO + ZnO + H_2O.$$

Durch Zumischung von etwas Kohle wird das Ätznatron in Soda, und das Zinkoxyd in Zink zurückgeführt. Chem. Ind. **1895**. 100; **1896**. 448.

J. Pfleger. DRP. 88115 v. 29. Sept. 1894 (12), will Cyanide durch Glühen einer Alkali-Kohlemischung herstellen, ohne den Zutritt der Luft auszuschließen. Chem. Ind. **1896**. 531.

H. Reichardt und J. Buch in Dessau. DRP. 86913 v. 25. Okt. 1894 (12): Gewinnung von Cyanverbindungen aus der Schlempe der Zuckerfabriken. Die während der Verkohlung der Schlempe entweichenden übelriechenden Gase werden in Chamotteröhren auf höchste Rotglut erhitzt. Dabei setzen sich die Gase zu Cyanammonium um, und werden geruchlos. Das Verfahren wird in großem Maßstabe in Dessau und Hildesheim zur Fabrikation von Cyankalium und Cyannatrium benutzt. Chem. Ind. **1896**, 420.

In dem Zusatz DRP. 87725 v. 29. Sept. 1895 (12) wird der Cyanofen beschrieben, in welchem die Gase bis auf 1000—1100° C erhitzt werden. Chem. Ind. **1896**. 495.

W. Mac Donnell Mackey und J. F. Hutcheson. Engl. Pat. 6925 v. 7. April 1894 und 13315. DRP. 87300 v. 28. Nov. 1894 (12). Schachtofen zur Erzeugung von Cyanalkalien. Chem. Ind. **1895**. 402; **1896**. 512; Zeitschr. angew. Chem. **1905**. 1764.

Crowther, Rossiter und Albright. Engl. Pat. 9275 v. 10. Mai 1894; DRP. 83320 v. 20. Febr. 1895 (12): Reinigung von schwefelhaltigem Cyankalium durch Schmelzen mit Zinkcyanid. Chem. Ind. **1896**. 67. 84.

Nikodem Caro und Adolph Frank. DRP. 88363 v. 31. März 1895 (12), wollen Cyanide darstellen, indem sie Stickstoff und Wasserdampf bei Dunkelrotglut über Carbide leiten. Zu dem Zweck mischen sie das Erdcarbid mit Ätzkali, Pottasche und Kohle. Chem. Ind. **1895**. 244 und 287; **1896**. 550.

N. Caro und Adolph Frank. DRP. 92587 v. 1. Dez. 1895 (12), Zusatz zu 88363. Wollen den Stickstoff in Form von Ammoniak anwenden:

$$CaC_2 - 2NH_3 = Ca(CN)_2 + 3H_2.$$

Zeitschr. angew. Chem. **1897**. 352; Chem. Ind. **1897**. 448.

Goldberg und Siepermann. DRP. 83454 und 87813: Darstellung von Rhodanammonium aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak unter Anwendung von Sulfit oder Hyposulfit. Siehe 1896.

T. Troymann. Engl. Pat. 9332 v. 11. Mai 1895, will die Gichtgase des Hochofens oder die Abgase eines Bessemer-Konverters über Koks leiten, der mit Alkalicarbonat getränkt ist, um Cyanalkali, oder bei Zuführung von Dampf Ammoniak zu erzeugen. Chem. Ind. **1897**, 139.

E. Chaster. DRP. 85756 v. 22. Sept. 1895 (12). Bei der gewöhnlichen Darstellung von Cyankalium durch Schmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche und Holzkohle erhält man ein Gemenge aus Cyankalium und cyansaurem Kali. Um die Menge des letzteren herabzusetzen, soll das Gemisch vor dem Glühen mit Pech, Teer oder dgl. zusammen geknetet werden. Chem. Ind. **1896**. 205. (Siehe Alder 1900.)

Goerlich und Wichmann. DRP. 87724 v. 7. Juli 1895 (12), wollen das geschmolzene Cyankalium bei dessen Darstellung aus Ferrocyan- oder Rhodankalium aus der porösen Schmelze auspressen, ev. durch Überschichtung mit Blei oder durch Zentrifugieren. Chem. Ind. **1896**. 495. Weiteres im DRP. 89811.

Gearing. Engl. Pat. 1807 v. 1895. Carbidofen.

Bullier. Engl. Pat. 2820 v. 1895. Carbidofen. Ecl. él. 1896. **8**, 504.

Foulis und Holmes. Engl. Pat. 15168 v. 12. Aug. 1895, waschen die Cyanverbindungen aus Leuchtgas mittels alkalischer Eisenoxydulsalzlösung aus. Chem. Ind. **1896**. 389.

Faure schlug Calciumcyanat als Düngemittel vor. Er wollte in einem elektrischen Ofen Kalk und Kohle zunächst auf 1500° C erhitzen, um Carbid zu bilden. Die Masse sollte dann bei Gegenwart von Stickstoff auf 2500° C erhitzt werden — um eine Cyanverbindung zu bilden. Durch darauffolgendes Einblasen von Luft sollte Oxydation zu Cyanat erfolgen. Compt. rend. 1895, **121**, 463; Donath und Frenzel, 1907, S. 242.

Th. L. Willson. Engl. Pat. 21755 v. 15. Nov. 1895, leitet Stickstoff über Gemische von Magnesia und Kohle, um Mg_3N_2 herzustellen, welches durch Zersetzung mit Wasser Ammoniak liefert.

Th. L. Willson. Engl. Pat. 21907 v. 19. Nov. 1895, stellt Cyanide dar, indem er Stickstoff über Carbide leitet. Chem. Ind. **1897**. 392; Zeitschr. Elektrochem. 1897. **3**. 274.

Th. L. Willson. Amer. Pat. 541138 v. 18. Juni 1895, auf Darstellung eines kristallinischen Calciumcarbids. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1060. Vgl. Seite 208.

Kellner. Engl. Pat. 23580 v. 1895, will Cyanide darstellen, indem er Salpeter und Kohle im elektrischen Ofen behandelt.

Hermann Mehner. DRP. 87498 v. 15. Juni 1895 (16): Darstellung des Stickstoffsiliciums und seine Anwendung als Dünger mit nahe 40 Proz. Stickstoff.

Hermann Mehner. DRP. 88999 v. 15. Juni 1895 (12): Darstellung von Nitriden. Er erhitzt die Sauerstoffverbindungen von Bor, Silicium, Magnesium, Titan, Vanadin mit Kohle gemischt im elektrischen Ofen und leitet Stickstoff darüber. Vgl. Seite 208.

H. Mehner, DRP. 91814 v. 15. Juni 1895 (12), stellt Cyangas dar, indem er geschmolzenes Cyanbaryum unter Zuleitung von Stickstoff elektrolysiert. Zeitsch. angew. Chem. **1897**, 404; Chem. Ind. **1897**, 444.

In dem Zusatz DRP. 92810 v. 12. April 1895; Amer. Pat. 607943; Schweiz. Pat. 13884, will er das gebildete Cyanid durch Wasserdampf in Ammoniak und Carbonat zerlegen. Vgl. Seite 208. Zeitschr. Elektrochem. **1897**, 145; Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 405.

H. Mehner, DRP. 91493 v. 29. Nov. 1895 (12), Zusatz zu 91814: Will der Schmelze in der Anodenzelle noch Chlornatrium zusetzen, um hier Chlorgas, und in der Kathodenzelle Cyannatrium zu gewinnen. Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 725; Chem. Ind **1898**, 13.

Swan und Kendall, Engl. Pat. 3500 v. 18. Febr. 1895; DRP. 87780 v. 28. Nov. 1895 (12), wollen die gewöhnliche Cyanschmelze im Stickstoffstrom in Retorten von Kobalt oder Nickel vornehmen. Außerdem soll Wasserstoff von außen nach innen diffundieren. Chem. Ind. **1896**, 495, 531.

J. A. Deuther, DRP. 91601: Elektrischer Ofen zur Herstellung von Calciumcarbid. Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 370 mit Abb.

J. R. Moise, DRP. 91708 v. 31. Mai 1895 (12): Darstellung von Alkalicyaniden und Alkaliferrocyaniden mittels Borstickstoff. Durch Glühen von Borax mit Salmiak wird Borstickstoff dargestellt, und dieser wird mit Pottasche und Kienruß auf dunkle Rotglut erhitzt:

$$4\,BN + 3\,K_2CO_3 + 2\,C = K_2B_4O_7 + 4\,KCN + CO_2.$$

Zur Darstellung von Blutlaugensalz werden der Mischung noch Eisenfeilsphäne zugesetzt. Chem. Ind. **1897**, 346; Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 289.

J. Finlay, DRP. 91893, will Cyanide darstellen, indem er Stickstoff und schweflige Säure über ein auf 1000° C erhitztes Gemisch aus Kohle, Alkali und Baryumcarbonat leitet. Aus dem entstehenden Rhodanbaryum wird durch Kohlensäure Blausäure ausgetrieben und in Natronlauge aufgefangen. Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 314.

Otto N. Witt, Über die technische Synthese des Acetylens auf dem Wege über Calciumcarbid. Chem. Ind. **1895**, 72.

Nikodem Caro, Über eine Synthese des Äthylalkohols mit Hilfe von Calciumcarbid. Chem. Ind. **1895**, 226, 454.

Fr. Krüger und M. Pückert, Zur Synthese des Äthylalkohols aus Acetylen. Chem. Ind. **1895**, 454.

Nikodem Caro schildert die synthetischen Methoden der Cyankaliumfabrikation mit zahlreichen Literaturnachweisen. Chem. Ind. **1895**, 244 und 287.

The United Alcali Comp., DRP. 97896 v. 17. Dez. 1895 (12), Darstellung von Cyaniden aus Rhodansalzen. Chem. Ind. **1898**, 357.

H. Bower, Engl. Pat. 8330 v. 1895; DRP. 88052 v. 24. Dez. 1895 (12): Verarbeitung des Gaswassers auf Cyan- und Rhodanverbindungen. Chem. Ind. **1896**, 514 und 532. (Vgl. 1882.)

L. K. Böhm, Amer. Pat. 552036 v. 24. Dez. 1895, eingereicht am 5. Nov. 1891. Herstellung von Calciumcarbid. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1059.

N. Caro und A. Frank, DRP. 95900 v. 1. Januar 1896 (12), Zusatz zu 88303: Herstellung von Cyanverbindungen aus Carbiden. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 45; Chem. Ind. **1898**, 105.

H. Bower, Engl. Pat. 301 v. 6. Januar 1896: Gewinnung von Cyanverbindungen aus Gaswasser mit Hilfe von Eisen- und Kupfersalzen. Chem. Ind. **1897**, 507.

R. P. Pictet, Engl. Pat. 9358 v. 2. Mai 1896; DRP. 97711 v. 5. Mai 1896, Zusatz zu 77168: Elektrischer Ofen zur Herstellung von Calciumcarbid. Chem. Ind. **1897** 237; **1898**, 388; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 674.

P. E. Létang, DRP. 94039 v. 27. Sept. 1896 (20), will das Calciumcarbid mit Zucker überziehen. Chem. Ind. **1898**, 85; Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 39, 60.

Rossel und L. Franck erhitzen, um Stickstoff zu binden, metallische Nitride oder Carbide mit Metallen. Chem.-Ztg. **20**, 38. Vgl. Otto Schmidt 1905.

Siemens & Halske, DRP. 97406: Elektrischer Ofen mit Abstich zur Herstellung von Calciumcarbid. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 631.

F. J. Bergmann, DRP. 97579: Elektrischer Schmelzofen zur Darstellung von Carbiden. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 632.

W. S. Horry, DRP. 98974, Elektrischer Ofen zur ununterbrochenen Herstellung von Calciumcarbid. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 931.

H. Aschermann, DRP. 99342, will Eisen und Calciumcarbid darstellen, indem er Schwefelkies mit Kalk und Koks im elektrischen Ofen schmilzt. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 966.

A. Frank, DRP. 99490 v. 19. April 1896 (26): Will das aus Calciumcarbid entwickelte Acetylen durch Waschen mit Kupferchloridlösung geruchlos machen. Chem. Ind. **1898**, 513.

Lewis und Cripps, Engl. Pat. 5184 v. 7. März 1896: Gewinnung von Cyanverbindungen aus Gaswasser. Chem. Ind. 1897. 402.

Dankworth, Amer. Pat. 599325 v. 1896: Cyan- und Ammoniakgewinnung. Zeitschr. Elektrochem. 1897. 348.

G. Petschow, DRP. 94114: Darstellung von Alkalicyaniden aus Alkalien und Kohle. Zeitschr. angew. Chem. 1897. 940.

Borns in London berichtet über die Fortschritte in der Darstellung von Carbiden Chem. Ind. 1897. 390. Daraus entnommen:

Dunlap beschreibt die Carbidfabrikation am Niagara. West. Electrician 1896, 18, 25 und 233.

Borns führt folgende Amerik. Patente auf Carbidöfen an: Clarke, 552890: Vincent, 551014, 552341, 567699: Whitehead, 555796: Dickerson, 557057: King und Wyatt, 562400, 562402, 562403, 562404: Hewes, 572636: Schindler, 573041: Price, 573312.

Ferner die englischen Patente von 1896: Deuther, 20598, 20601: Létang, 21572. Chem. Ind. 1897. 444.

Endlich die DRP.: Rathenau, 80266: Tenner, 88364 v. 7. Nov. 1895 (12). Chem. Ind. 1897. 19.

J. A. Deuther, Engl. Pat. 20598 v. 17. Dez. 1896: Herstellung eines durchweg gleichmäßigen Calciumcarbids zur Acetylen-Bereitung. Das ungleichmäßige Calciumcarbid wird gemahlen und durch ein Bindemittel zu Tabletten geformt. Chem. Ind. 1897, 444.

J. Panaotović, Das Calciumcarbid und Acetylen in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. 1897.

H. K. Vidal, DRP. 95340 v. 15. April 1897 (12): Darstellung von Cyanaten aus Phospham PN_2H, ev. auch von Cyaniden, Ferrocyaniden, Cyan und Cyanwasserstoff. Chem. Ind. 1898. 59; Zeitschr. angew. Chem. 1898. 21.

Fr. Ullmann, DRP. 98762 v. 12. Nov. 1897 (26), vermischt das Calciumcarbid mit Braunstein, um das daraus entwickelte Acetylen geruchlos zu machen. Chem. Ind. 1898, 457. Abänderung in Zeitschr. angew. Chem. 1899, 1083.

J. Sartig, DRP. 100139: Um in einem Acetylen-Apparat das Hinabgleiten des Calciumcarbids zu erleichtern, will er diesem Talcum oder Lycopodium beimischen. Zeitschr. angew. Chem. 1899. 39.

D. Lange und R. de Bourgade, DRP. 100775 v. 22. Aug. 1897 (12), wollen Cyanammonium herstellen, indem sie ein Gemenge aus Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak über glühende Kohle leiten. (Vgl. S. 210.) Zeitschr. angew. Chem 1898, 1135; Chem. Ind. 1899, 14.

Siemens & Halske, DRP. 102241: Verfahren und Ofen zur Herstellung von Calciumcarbid. Zeitschr. angew. Chem. 1899, 373.

H. L. Hartenstein, DRP. 102820: Ofen zur Herstellung von Calciumcarbid. Zeitschr. angew. Chem. 1899, 525.

C. J. Lundström, DRP. 104925 v. 8. Sept. 1897 (26): Überzieht fein gemahlenes Calciumcarbid mit trocknendem, und darauf mit nicht trocknendem Öl, um es gegen Wasser unempfindlich zu machen. Zur Entwicklung von Acetylen ist Ätznatronlauge erforderlich. Chem. Ind. 1899, 431; Zeitschr. angew. Chem. 1899, 1081.

R. Memmo, DRP. 105386 v. 2. Sept. 1897 (12), will bei der Herstellung von Calciumcarbid Wasserdampf in den elektrischen Ofen einführen, um gleichzeitig nutzbares Wassergas zu gewinnen. Chem. Ind. 1899, 495; Zeitschr. angew. Chem. 1899, 1034.

J. Landin, DRP. 108548 v. 21. April 1897 (12): Um Calciumcarbid von größerer Homogenität darzustellen, vermischt er das Reaktionsgemisch aus Kalk und Kohle mit Chlorcalcium oder Fluorcalcium. Zeitschr. angew. Chem. 1900, 72; Chem. Ind. 1900, 127.

G. Lunge und E. Cedercreutz, Analyse des technischen Calciumcarbids und Acetylens. Zeitschr. angew. Chem. 1897, 651.

Lord Rayleigh, Journ. Chem. Soc. 1897; Philosoph. Transactions 1897, Band 181 und Band 186, S. 197.

Borchers schildert die Entwicklung der elektrischen Öfen. Zeitschr. Elektrochem. 1897, 3, 189, 211, 239, 260.

Warren machte auf die reduzierende Eigenschaft des Calciumcarbids aufmerksam. Chem. News 1898, 2; Zeitschr. angew. Chem. 1901, 674.

Über die Entwicklung von Acetylen aus Calciumcarbid, und die Verwendung des Acetylens. Zeitschr. angew. Chem. 1898, 38 und 60.

J. P. Panaotović, Calciumcarbid und Acetylen. Leipzig 1898. J. A. Barth. Zeitschr. angew. Chem. 1898, 50.

Fr. Liebetanz, Calciumcarbid und Acetylen. Leipzig 1898. O. Leiner. 8 M. Zeitschr. angew. Chem. 1898, 51 und 631.

H. Schweitzer, Zur Geschichte des Calciumcarbids. Zeitschr. angew. Chem. 1898. 411 und 631.

Darstellung und Eigenschaften des Calciumcarbids und des Acetylens. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 154.

L. Bullier machte Mitteilungen zur Geschichte des Carbids und Acetylens. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 155.

William Crookes, Über Gewinnung des Stickstoffs der Luft. British Association 1898.

F. Dommer, Calciumcarbid und Acetylen. München 1898. Oldenbourg. 3 M. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 1002.

Haeußermann teilt bei Besprechung des Calciumcarbids mit, daß sich das lästige Stäuben im elektrischen Ofen vermeiden läßt, indem man Kalk und Kohle mit etwas Teer zusammenknetet. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 193.

L. Kahl, Über Calciumcarbid und Acetylen. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 426.

F. P. Venable, Über die erste Darstellung von Calciumcarbid in der Vereinigten Staaten. Amer. Manuf. Iron World **1898**, 875; Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 153.

H. Bamberger, Analyse des Calciumcarbids. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 196 u. 243.

Moissan, Über den elektrischen Ofen und das Verhalten der Carbide gegen Wasser. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 245.

H. Bamberger bestimmte den Ammoniakgehalt im Acetylen. Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 720.

In Finnland wird ein Eingangszoll von 4,70 Finnischen Mark für die Decitonne (100 kg) Calciumcarbid erhoben. Chem. Ind. **1898**, 425.

H. R. Vidal, DRP. 101391 v. 20. Febr. 1898 (12), knüpft an 95340 an. Darstellung von Cyanwasserstoff und Alkalicyanüren. Chem. Ind. **1899**, 101; Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 163.

E. Riepe, DRP. 105051 v. 18. März 1898 (12), will Kohle mit Pottasche gemischt im Ammoniakstrom glühen, um Cyankalium zu gewinnen. Chem. Ind. **1899**, 433; Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 908 mit Abb.

P. Wolff, DRP. 105631 v. 23. April 1898 (12), will Calciumcarbid ohne Anwendung des elektrischen Stromes darstellen, indem er eine Mischung aus Kalk, Kohle und Aluminiumpulver zur Entzündung bringt. Chem. Ind. **1899**, 540; Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1064.

Ch. de la Roche, DRP. 105570 v. 11. Dez. 1898 (23), will die energische Reaktion zwischen Calciumcarbid und Wasser dazu benutzen, um Öle vom Wasser zu befreien. Chem. Ind. **1899**, 518.

J. Leede, DRP. 113674 v. 5. Januar 1898 (12), stellt Calciumcarbid dar, indem er den Kalk mit Pech, Asphalt oder dgl. vermischt. Chem. Ind. **1900**, 473; Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 939.

A. Frank und N. Caro, DRP. 108971 v. 16. Juni 1898 (12): Darstellung von Cyanamidsalzen. Sie leiten Stickstoff über rotglühendes Carbid; z. B.:

$$BaCO_3 + 3C + 2N = BaN_2C + 3CO.$$

Chem. Ind. **1900**, 129; Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 145; **1904**, 1718; **1905**, 1814.

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, vorm. Rößler in Frankfurt a. M., DRP. 111154 v. 24. Aug. 1898 (12): Trennung von Cyannatrium von Soda in Laugen. Chem. Ind. **1900**, 244; Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 471.

J. Bueb, DRP. 112459 v. 16. Febr. 1898 (26): Gewinnung von Cyanprodukten aus Gasen der trockenen Destillation mittels Eisenlösung. (Vgl. S. 211.) Chem. Ind. **1900**, 366.

E. Riepe, DRP. 105051 v. 18. März 1898 (12): Darstellung von Cyanalkali aus Ammoniak, Kohle und Alkali. Chem. Ind. **1899**, 433; Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 908 mit Abbildungen.

Fr. Ullmann, DRP. 116058 v. 20 Mai 1898 (26): Reinigung von Carbidacetylen mittels Chromsäure. Chem. Ind. **1901**, 115.

A. Frank und N. Caro, DRP. 116087 v. 16. Juni 1898 und 116088 v. 24. Juni 1898 (12): Darstellung von Cyaniden aus Carbiden. Knüpfen an 88363, 92587, 95660 und 108971 an. Calciumcyanamid wird nach Zumischung von Magnesia oder Kalk und Kohle geglüht, oder unter Zusatz von Pottasche oder Soda geschmolzen. Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 1276; Chem. Ind. **1901**, 66.

Acetylengas-Reinigungsges. Frankolin, DRP. 121212 v. 21. Aug. 1898 (26), Zusatz zu 99490 Die Reinigungsmittel sollen in poröser Form angewendet werden. Chem. Ind. **1901**, 504.

Bilbie und Drivet, DRP. 113815 v. 9. Nov. 1898 (26), wollen das Calciumcarbid durch Besprengen mit ätherischem Öl und Petroleum widerstandsfähiger machen. Chem. Ind. **1900**, 563.

Chr. Diesler, DRP. 125209 v. 20. Aug. 1898 (12), will Calciumcarbid in geschlossenem Gefäß unter Druck darstellen. Chem. Ind. **1901**, 644; Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 1140.

G. Glock, DRP. 108152 v. 15. März. 1899 (12): Stellt Cyankalium dar, indem er

Formamid in geschmolzenes Ätzkali leitet. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1231; Chem. Ind. **1900**, 95.

A. Frank, DRP. 112416 v. 18. März 1899 (12): Darstellung von Kohlenstoff aus Acetylen oder Calciumcarbid, indem er dieses mit Kohlenoxyd behandelt. Chem. Ind. 1900, 362. Weiter ausgebildet im DRP. 174324 v. 1905.

R. Trost, DRP. 110442 v. 26. April 1899: Elektrode für die Calciumcarbidschmelze. Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 522.

J. Lindemann, DRP. 112217 v. 6. Mai 1899 (12), gewinnt Cyan- und Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse. Chem. Ind. **1900**, 362; Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 671.

P. P. H. Macé, DRP. 112988 v. 7. Mai 1899: Ofen zur Herstellung eines Gemisches aus Calciumcarbid und Mangancarbid. Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 970.

J. Bueb, DRP. 113530 v. 20. Aug. 1899 (12), betrifft die Auswechselung der Überhitzer in dem durch DRP. 86913 geschützten Verfahren zur Überführung der Schlempegase in Cyanverbindungen. Chem. Ind. **1900**, 473; Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 939.

J. Hanekop, Calciumcarbid-Fabrikation. Elektrisches Leitungsvermögen des Calciumcarbids und dessen Analyse. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 592.

F. Liebetanz, Bericht über den Acetylen-Kongreß in Budapest. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 657, 825.

O. Wallach, Substituierte Cyanamide. Ber. chem. Ges. **32**, 1872; Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 814.

J. T. Conroy, Über den Raschen-Prozeß zur Herstellung von Cyaniden aus Rhodansalzen. J. Soc. Chem. Ind. **18**, 432; Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 745.

H. Moissan, Untersuchungen über das Calcium und seine Verbindungen. Er hat Calciumcarbid in farblosen durchsichtigen Kristallen dargestellt. Ann. Chim. Phys. 7. Ser. **18**, 289; Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 16.

L. K. Böhm, Geschichte des Calciumcarbids. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 1058–1861.

N. Caro, Über Verunreinigungen des Carbids und Acetylens. Zeitschr. angew. Chem. **1899**, 661.

Scharrer, Über Cyangewinnung aus Steinkohlengas durch zweckmäßige Benutzung eines Cyanwäschers. J. Gasbel. Wass. **1899**, 837; Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 88.

Täuber hat nachgewiesen, daß metallisches Eisen in feiner Verteilung die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs z. B. während der Cyanidschmelze, außerordentlich erleichtert. Ber. chem. Ges. **1899**, 3153; Chem. Ind. **1903**, 26.

C. M. J. Limb, DRP. 117920 v. 3. Dez. 1899 (12), stellt Carbide aus Sulfaten (z. B. Schwerspat) dar, indem er der Mischung Eisen zusetzt, um den Schwefel aufzunehmen. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 200; Chem. Ind. **1901**, 229.

Elektrizitäts Akt. Ges. vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg, DRP. 113865 v. 11. Januar 1900 (26): Herstellung von Preßlingen aus Calciumcarbid mit Hilfe von Teer. Chem. Ind. **1901**, 41.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vorm Roeßler in Frankfurt a. M., DRP. 117623 v. 11. April 1900 (12): Darstellung von Alkaliamid. Trockenes Ammoniakgas wird durch eben geschmolzenes Alkalimetall gedrückt. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 200.

Chem. Fabrik Viktor Alder in Wien, DRP. 119957 v. 25. Juli 1900 (12): Darstellung von Cyankalium. Das alte Verfahren von Liebig-Wöhler, gelbes Blutlaugensalz mit Pottasche zu schmelzen, ist dadurch verbessert worden, daß das Reaktionsprodukt behufs Reduktion des Cyanats noch mit einer weiteren Menge Blutlaugensalz geschmolzen wird. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 476. (Siehe Chaster 1895.) Viktor Alders ältere DRP. 12351, 18945, 24334 und 32334 sind erloschen.

W. Rathenau, DRP. 122266 v. 20. März 1900 (12), will siliciumfreies Calciumcarbid darstellen, indem er dem Kalk Eisen oder Eisenoxyd zumischt, wodurch er gleichzeitig Ferrosilicium gewinnt. Chem. Ind. **1901**, 527; Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 760.

C. H. Worsnop, DRP. 122361 v. 15. Juli 1900 (26), will das Calciumcarbid gegen die Feuchtigkeit der Luft unempfindlich machen, indem er es mit Paraffin, Kokosbutter und Zucker tränkt. Chem. Ind. **1901**, 590.

E. R. Besemfelder, DRP. 120264 v. 19. Mai 1900 (12): Vorbereitung ammoniakhaltiger Gasgemenge zur Gewinnung von Cyanverbindungen. Er behandelt die Gase der trockenen Destillation mit starker Kalilauge, um Wasserdampf und Kohlensäure zu entfernen, ehe sie in den Überhitzer eintreten. Chem. Ind. **1901**, 385; Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 519.

Eduard R. Besemfelder, DRP. 122144 v. 29. Sept. 1900 (12): Überführung ammoniakhaltiger Gasgemenge in Cyanverbindungen. Er will das im Überhitzer vorhandene cyanhaltige Gas vor dem Umschalten durch ein inertes Gas verdrängen. Chem. Ind. **1901**, 528; Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 835.

J. Großmann, DRP. 121555 v. 24. April 1900 (12), will Cyanalkalien und Ferrocyanalkalien herstellen, indem er Ammoniakgas bei Rotglut über ein Gemisch aus Kohle und

Alkalisulfid ev. unter Zusatz von Eisen leitet. Chem. Ind. 1901, 495; Zeitschr. angew. Chem. 1901, 679.

Julius Bueb, DRP. 122280 v. 13. Mai 1900 (20), gewinnt Cyanid aus Gasen der trockenen Destillation, indem er sie durch Öl leitet, um Teer und Naphtalin abzuscheiden. Chem. Ind. 1901, 590.

Paul Mascow, DRP. 122825 v. 13. Juni 1900 (12): Gewinnung von Alkalicyaniden aus cyanhaltigem Rohmaterial mittels verflüssigten Ammoniaks. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 904.

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, vorm. Rößler in Frankfurt a. M., DRP. 124977 v. 16. Sept. 1900 (12): Darstellung von Alkalicyanamid. Kalium gibt mit Ammoniak Kaliumamid KNH_2. Schmilzt man dieses mit Cyankalium zusammen, so entsteht Kaliumcyanamid:

$$KNH_2 + KCN = K_2NCN + 2H.$$

Beide Reaktionen finden auch gleichzeitig statt. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1168 u. 1203; Chem. Ind. 1902, 18.

In dem Zusatz DRP. 120241 v. 16. Sept. 1900 (12), will die Anstalt Cyankalium direkt aus Kalium, Ammoniak und Kohle darstellen. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1203; Chem. Ind. 1902, 78.

In dem weiteren Zusatz DRP. 139456 v. 7. Nov. 1901 (12), will die Anstalt Cyanamide der Erdmetalle darstellen, indem sie bei schwacher Glühhitze Ammoniak auf die Carbonate einwirken läßt. Chem. Ind. 1903, 143; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 233.

In dem Zusatz zu 120241: DRP. 148040 v. 13. Febr. 1901 (12k), will die Anstalt Cyanalkalien direkt aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle darstellen, indem sie das Alkaliamid zunächst in Alkalicyanamid, und dann erst in Alkalicyanid überführt, z. B.:

$$2\,NaNH_2 + C = Na_2N_2C + H_4$$
$$Na_2N_2C + C = 2\,NaCN.$$

Vgl. S. 214. Chem. Ind. 1904, 23; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 82.

In dem weiteren Zusatz DRP. 149678 v. 13. Febr. 1903 (12k), will die Anstalt den erforderlichen Kohlenstoff auch in Form von Kohlenwasserstoff, z. B. von Acetylen, anwenden. Chem. Ind. 1904, 148; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 725.

Staßfurter Chem. Fabrik, vorm. Vorster und Grüneberg, DRP. 125572 v. 1. Mai 1900: Darstellung von cyansaurem Kali. Aus der bekannten synthetischen Cyanschmelze wird die Pottasche und das Cyankalium durch schrittweise Auslaugung entfernt, so daß cyansaures Kali zurückbleibt. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1190; Chem. Ind. 1902, 77.

In ihrem DRP. 126441 v. 1. Mai 1900, Zusatz zu DRP. 51562, will die Fabrik Cyanalkali herstellen, indem sie Hobelspäne oder Holzkohle mit Alkali tränkt, bei Luftausschluß glüht und Ammoniakgas darüber leitet. (Vgl. S. 213.) Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1284.

In ihrem DRP. 128360 v. 19. Sept. 1900 (12), will die Fabrik aus geschmolzenem Rohcyanid das reine Cyanalkali im geschmolzenen Zustande durch ein Sieb, welches die Verunreinigungen zurückhält, aussaigern. Zeitschr. angew. Chem. 1902, 183; Chem. Ind. 1902, 213.

Das weitere DRP. 133259 v. 1. Mai 1900 (12), beschreibt die Auslaugung der Cyanrohschmelze unter Luftabschluß. Zeitschr. angew. Chem. 1902, 780.

Albert Vita, DRP. 132916 v. 18. Okt. 1900 (12): Darstellung von Schwefelzink aus ammoniakalischen Zinklösungen unter gleichzeitiger Gewinnung von Cyanammonium. Zeitschr. angew. Chem. 1902, 738.

Axel Krefting, Die Fabrikation von Calciumcarbid in Norwegen. Chem. Ind. 1900, 121; Zeitschr. angew. Chem. 1900, 498.

Zühl und Eisemann, DRP. 125208 v. 10. März 1900 (12), wollen Calciumcarbid darstellen, welches phosphor- und schwefelwasserstofffreies Acetylen liefert, indem sie dem Reaktionsgemisch Chrom, Wolfram, Zinn oder Blei zufügen. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1167; Chem. Ind. 1902, 18.

Cl. Wehner und M. Kandler, DRP. 120330 v. 3. März 1900 (20), stellen Carbidpatronen her, indem sie Carbid mit Sirup zu Patronen pressen, und diese mit Öl tränken, um sie gegen Luft unempfindlich zu machen. Chem. Ind. 1902, 105.

P. Desq und S. Francoual, DRP. 120092 v. 19. Juli 1900 (20), stellen ein Carbidpräparat dar, indem sie eine Mischung aus Melasse mit Kaliumbichromat, Soda und Bleiglätte mit Carbid in Formen gießen, die Stücke mit Petroleum, Terpentin und Kampfer tränken und mit Eiweiß, in Aceton gelöst, überziehen. Chem. Ind. 1902, 105.

H. Erdmann und M. v. Unruh teilen Analysen von Calciumcarbid mit. Journ. prakt. Chem. 1900, 61, 233; Zeitschr. angew. Chem. 1900, 595.

J. d'Orlowsky und D. de Vulitch, DRP. 129226 v. 20. Dez. 1900 (12): Darstellung von Carbid aus Metallen und Kohlenwasserstoffen. Chem. Ind. 1902, 258; Zeitschr. angew. Chem. 1902, 354.

Birger Carlson, Über elektrische Öfen für Carbid. Zeitschr. Elektrochem. 1900, 6, 413, 429; Zeitschr. angew. Chem. 1900, 246.

Felix B. Ahrens, Zufällige Verunreinigungen des Calciumcarbids. Zeitschr. angew. Chem. 1900, 439.

O. Frölich, Über diskontinuierliche und kontinuierliche Carbidöfen. Zeitschr. Elektrochem. 1900, 7, 1; Zeitschr. angew. Chem. 1900, 1188.

Adolf Frank, DRP. 134289 v. 25. Nov. 1900 (12): Gewinnung von Ammoniak aus Cyanamidsalzen. Die nach dem DRP. 108971 erhaltene Masse wird mit heißem Wasserdampf oder mit Druckwasser behandelt. Chem. Ind. 1902, 497; Zeitschr. angew. Chem. 1902, 935.

The Ampère Elektro-Chemical Comp., DRP. 149594 v. 24. April 1900 (12k): Darstellung von Cyaniden. Über schmelzendes Calciumcarbid wird Stickstoff geleitet. Chem. Ind. 1904, 195; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 900, 1718; 1905, 1812.

Raoul Pictet, Engl. Pat. 19254 v. 1900; Schweizer Pat. 24030; Österreich. Pat. 18360 v. 25. Nov. 1904: Trennung von Stickstoff und Sauerstoff durch Verflüssigung der Luft und ihre fraktionelle Verdampfung.

H. Mehner, DRP. 151644 v. 15. Mai 1900 (12); Engl. Pat. 28667 v. 1903: Synthese von Cyanverbindungen aus Luftstickstoff, Kohle und Alkali, indem die erforderliche Wärme durch eine glutflüssige Schlacke zugeführt wird. Chem. Ind. 1904, 289; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1155; 1905, 1813.

J. W. Meller, Bestimmung von Cyanüren und Cyanaten nebeneinander mittels Silberlösung. Zeitschr. analyt. Chem. 1900, 40, 17; Zeitschr. angew. Chem. 1901, 275.

Ernst Victor, Bestimmung von Cyanüren und Cyanaten nebeneinander. Zeitschr. analyt. Chem. 1900, 40, 462; Zeitschr. angew. Chem. 1901, 929.

H. Kunz-Krause, Nachweis von freiem Cyan im Leuchtgase. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 652.

Scheuer, Abscheidung der Cyanverbindungen aus Leuchtgas. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 603.

L. Roeder und H. Grünwald, DRP. 132999 v. 24. März 1901 (12): Darstellung von Blausäure und Cyanalkalien. Sie leiten ein Gasgemisch aus 2 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Stickoxydul über hellrotglühende Kohle:

$$2(NH_3) + N_2O + 4C = 4(HCN) + H_2O.$$

Chem. Ind. 1902, 451; Zeitschr. angew. Chem. 1902, 738.

L. Roeder und H. Grünwald, DRP. 134102 v. 24. März 1901 (12) stellen Cyanalkali dar, indem sie Cyanwasserstoff bei einer Temperatur auf Alkalicarbonat wirken lassen, bei welcher das Cyanalkali geschmolzen abfließt, das Carbonat aber noch nicht schmilzt. Chem. Ind. 1902, 519; Zeitschr. angew. Chem. 1902, 971.

The British Cyanides Comp. DRP. 132294 v. 20. April 1901 (12): Darstellung von Alkalicyaniden aus metallischen Cyanverbindungen (Kupferrhodanid, Cyanzink, Eisencyanürcyanid). Das aus letzteren entwickelte Cyanwasserstoffgas wird in Ätzkali aufgefangen. Chem. Ind. 1902, 427; Zeitschr. angew. Chem. 1902, 686.

Staßfurter Chem. Fabr. vorm. Vorster & Grüneberg, DRP. 129863 v. 8. Juni 1901 (12): Brikettierung von Cyankalium. Cyankalium wird mit Cyannatrium gemischt unter hohem Druck in Formen gepreßt. Chem. Ind. 1902, 317; Zeitschr. angew. Chem. 1902, 383.

In ihrem DRP. 130284 v. 19. Mai 1901 (12) beschreibt sie ihr Verfahren, um wasserfreies Cyannatrium aus wässerigen Lösungen zu erhalten. Während des Eindampfens wird festes Cyankalium zugesetzt. Chem. Ind. 1902, 317; Zeitschr. angew. Chem. 1902, 383.

Friedländer, Über die Kjeldahlsche Methode der Stickstoffbestimmung. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 518. Vgl. auch 1883, 1888, 1889.

Otto Herting, Analyse der Cyanide des Handels. Bestimmung der Cyansäure. Analyse eines Kaliumammoniumcyanürs. Cyangegengift. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 585, 675.

Knublauch, DRP. 139859 v. 2. April 1901 (12): Gewinnung von Cyanverbindungen aus Seeschlick. Dieser wird nach Zumischung von Kohle auf etwa 750° C erhitzt. (Vgl. S. 214.) Chem. Ind. 1903, 144; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 262.

Walther Feld, DRP. 141024 v. 13. Okt. 1901 (12): Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisencyanverbindungen. Er zersetzt gelbes Blutlaugensalz durch Quecksilberchlorid, und das dabei entstehende Cyanquecksilber durch Säuren. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 423.

Walther Feld, DRP. 141624 v. 13. Okt. 1901 (12): Gewinnung von Cyan und Blausäure aus Gasen. Er will das Cyan durch die Oxyde des Magnesiums, Zinks, Aluminiums, Mangans oder Bleies binden, und später durch Erhitzen mit Wasser als Cyanwasserstoff austreiben. Chem. Ind. 1903, 207; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 502.

Walther Feld, DRP. 142024 v. 13. Okt. 1901 (12): will Cyanwasserstoff aus Eisencyanverbindungen mittels Quecksilberchlorid gewinnen. Chem. Ind. 1903, 238.

In dem Zusatz DRP. 147579 v. 7. Aug. 1902 (12) wird das Verfahren dahin spezialisiert, daß er z. B. von Baryumeisencyanür ausgeht, und das Cyanquecksilber durch Schwefelsäure zersetzt. Chem. Ind. 1903, 625; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 1209.

Der Zusatz DRP. 157490 v. 8. Aug. 1902 (12 k) betrifft Vorkehrungen, um das Quecksilber immer in Oxydform zu erhalten. Chem. Ind. **1905**, 32; Zeitschr. angew. Chem. **905**, 432.

Der Zusatz DRP. 162362 v. 8. Aug. 1902 (12 k) betrifft die Wiedergewinnung des Quecksilberchlorids. Chem. Ind. **1905**, 535; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1714.

Walter Feld, DRP. 146847 v. 18. Okt. 1901 (12): Darstellung von reinem Cyanwasserstoff aus Cyaniden. Lösungen von Cyanid werden mit Salzen von Magnesium, Blei, Zink, Aluminium oder Mangan gekocht, z. B.:

$$2\,KCN + MgCl_2 + 2\,H_2O = 2\,KCl + H_2MgO_2 + 2\,HCN.$$

Chem. Ind. **1903**, 600; Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 1140.

M. Centnerschwer berichtet über seine Versuche mit flüssigem Cyan und mit flüssigem Cyanwasserstoff. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 1139.

Apparat zur Prüfung des Calciumcarbids nach E. Cederkreutz. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 83.

O. Sandmann, über die Bedeutung der Carbidindustrie. Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 673.

Fr. v. Kügelgen, über die reduzierende Kraft des Calciumcarbids. Zeitschr. Elektrochem. **1901**, 7, 541, 557, 573; Zeitschr. angew. Chem. **1901**, 756.

Eitner und Keppeler, über die Bestimmung des Phosphors im Acetylen und Carbid. Journ. Gasbel. u. Wass. **1901**, 549; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1452.

Raoul Pictet, DRP. 162702 v. 24. Januar 1901 (17 g): Verfahren zur Gewinnung flüssiger Luft. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 587.

Cyanid-Gesellschaft in Berlin, DRP. 152260 v. 1. Mai 1901 (16): Künstliches stickstoffhaltiges Düngemittel. Der Patentanspruch beschränkt sich auf die Anwendung des nach der Patentschrift 108971 von 1898 dargestellten Calciumcyanamids (Kalkstickstoffs) als Düngemittel. Chem. Ind. **1904**, 352; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1381; **1905**, 1814.

F. E. Polzenius, Gesellschaft für Stickstoffdünger, DRP. 163320 v. 1. Nov. 1901 (12 k), fügt dem Calciumcarbid NaCl oder $CaCl_2$ zu, um die Bindung des Stickstoffs zu beschleunigen. G. Bredig hat die Zweckmäßigkeit durch Versuche bestätigt. Chem. Ind. **1905**, 629; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1909; Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 69.

R. V. C. v. Mühlenfels, DRP. 138929 v. 23. März 1902 (26), will Calciumcarbid mit einer Mischung aus Petroleum und Leinöl tränken. Chem. Ind. **1903**, 145.

Nachricht über das Schwedische Carbidsyndikat und über die Carbid-Handelsgesellsch. in Berlin. Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 42.

O. Sandmann, über einige neue Reaktionen des Calciumcarbids und des Acetylens. Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 543.

G. Gin, Über die Reaktionen bei der Bildung von Calciumcarbid. Zeitschr. Elektrochem. **1902**, 8, 397; Zeitschr. angew. Chem. **1902**, 932.

Hoyermann stellte Blausäure dar, indem er Acetylen und Stickstoff im Vol.-Verh. 1 : 2 durch hohle Elektroden der Wirkung des elektrischen Lichtbogens aussetzte. Chem.-Ztg. **1902**, 70; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1811.

E. O'Neill stellte Blausäure dar, indem er Steinkohlengas oder Petroleumgas mit Luft durch einen Lichtbogen führte. Electrical World 1902, **40**, 1009; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1811.

La Société S. Jay & Co. in Paris, DRP. 149803 v. 21. Juni 1902 (12 o): Darstellung von Alkohol aus Acetylen und Wasserstoff durch Behandlung mit Ozon. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 899.

Cyanid-Gesellschaft in Berlin, DRP. 150878 v. 22. März 1902 (12 k): Darstellung von Calciumcyanamid, indem Stickstoff über ein Gemisch aus Kalk und Kohle bei etwa 2000° C geleitet wird, ohne daß sich vorher Calciumcarbid zu bilden braucht. Chem. Ind. **1904**, 249; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1030.

Cyanid-Gesellschaft in Berlin, DRP. 154505 v. 11. Febr. 1902 (16), Zusatz zu 152200 v. 1901: Künstliches stickstoffhaltiges Düngemittel (Kalkstickstoff). Will aus Calciumcyanamid oder Baryumcyanamid das Metall durch Behandlung mit heißem Wasser entfernen, wobei das Cyanamid H_2CN_2 oder $CN.NH_2$ in Lösung geht. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 72.

C. v. Linde, DRP. 88824 v. 1895; Engl. Pat. 14111 v. 1902: Verdampfung von flüssiger Luft. Zeitschr. Ver. d. Ingen. **1902**, 1173.

J. Tcherniac, DRP. 145747 v. 4. Juli 1902 (12): Gewinnung von Rhodancalcium aus Gaskalk. Chem. Ind. **1903**, 572; Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 1088.

J. Tcherniac, DRP. 145748 v. 31. Juli 1902 (12): Darstellung von Cyaniden aus dem Gasgemisch, welches bei der Oxydation von Rhodansalzen durch Salpetersäure entsteht. Das Gasgemisch wird bei dunkler Rotglut über Alkalicarbonat geleitet. Chem. Ind. **1903**, 572; Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 1089.

Hugo Bauer, Isomeriefälle bei der Cyanursäure. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 71.

J. Wagner, Über Isomerie der Cyanverbindungen. Zeitschr. angew. Chem. 1902, 1037.

Walter Feld, DRP. 144210 v. 1. Mai 1902 (26): Überführung des in heißen Gasen enthaltenen Cyans in lösliche Eisencyanverbindungen. Das im absorbierenden Gemisch enthaltene Eisenoxyd soll erst völlig zu Eisenoxydul reduziert werden, ehe es zur Absorption des Cyans benutzt wird. Chem. Ind. 1903, 435.

Walther Feld, DRP. 151820 v. 1. Nov. 1902 (26d); Gewinnung von Cyanverbindungen aus Gasen, die auch Ammoniak enthalten, indem die Gase mit einer Lösung gewaschen werden, die Eisenoxydulsalze und Salze der Alkalien, Erden, der Magnesia oder des Mangans enthalten. Chem. Ind. 1904, 326; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1154, 1463.

In dem Zusatz DRP. 162419 v. 17. Januar 1904 (26d), wird das Verfahren durch Zuhilfenahme von Kohlensäure noch verwickelter. Chem. Ind. 1905, 633; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1908.

In dem Zusatz DRP. 178635 v. 14. Mai 1905 (26) wird versucht, die Bildung von FeS dadurch zu verhindern, daß ein kleiner Teil des Eisenoxydulsalzes in Form von Eisencyanür in den Wascher gebracht wird. Chem. Ind. 1906, 663.

Grossmanns Cyanide Patents Syndicate, DRP. 150551 v. 13. Januar 1903 (12k): Darstellung von Blausäure oder Cyaniden aus Ferrocyaniden. Kaliumeisencyanür wird durch Schwefelsäure zersetzt, und das dabei zurückbleibende Kaliumeisencyanid wird durch Kochen mit Kalilauge wieder in Kaliumeisencyanür verwandelt:

$$2\,K_4FeCy_6 + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + K_2Fe_2Cy_6 + 6\,HCy;$$
$$3\,K_2Fe_2Cy_6 + 6\,HKO + O = 3\,K_4FeCy_6 + Fe_3O_4 + 3\,H_2O.$$

Chem. Ind. 1904, 196; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 752.

In der Abänderung, DRP. 153358 v. 24. Febr. 1903 (12), wird statt des Ätzkalis Pottasche und Luft angewendet. Chem. Ind. 1904, 488.

In dem Zusatz DRP. 156397 v. 16. Okt. 1903 (12), will das Syndicate die Rückverwandlung des Kaliumeisencyanids (Everittsalzes) in Kaliumeisencyanür auf dem Umwege über Berliner Blau vornehmen. Chem. Ind. 1904, 677.

Verkehrsvorschriften über die Versendung von Cyankalium und Cyannatrium v. 13. Juni 1903: Chem. Ind. 1903, 406, 435, 466; 1904, 110.

H. Gutknecht, DRP. 170906 v. 28. Januar 1903 (12k): Gewinnung von Cyanverbindungen aus Gaswasser in Form von Berliner Blau. Chem. Ind. 1906, 284; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1972.

J. Milbauer, Bestimmung und Trennung der Cyanate, Cyanide, Rhodanide und Sulfide. Zeitschr. analyt. Chem. 42, 77; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 629; 1904, 367.

K. Friedrich, Silber im Cyankalium des Handels. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 770.

George Beilby, On the present position of the Cyanide-Industry. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 591.

F. Rößler, Über das Cyanidverfahren. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 591.

H. C. Woltereck, DRP. 151130 v. 3. Juni 1903 (12k): Darstellung von Cyanwasserstoff aus Ammoniak und gasförmigen Kohlenwasserstoffen mittels einer Kontaktsubstanz. Er leitet eine Mischung aus Ammoniakgas und Wassergas bei heller Rotglut über platinierten Bimstein. Chem. Ind. 1904, 249; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1113, 1717; 1905, 1765.

In dem Zusatz DRP. 169032 v. 19. Okt. 1904 (12k), soll ein vorgewärmtes Gemisch aus Ammoniak und Luft über glühende Holzkohle geleitet werden. Chem. Ind. 1906, 202; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1781.

Schlutius, Engl. Pat. 2200 v. 1903. Gewinnung von Ammoniak aus Dowson-Gas mit 14 Vol.-Proz. H, 43 N, 39 CO und 4 CO_2 und Wasserdampf unter dem Einfluß von dunklen elektrischen Entladungen über Platin. Er erhielt Ammoniumformiat nach der Gleichung: $2\,N + 3\,H + CO + 2\,H_2O = 2\,NH_4.HCO_2$. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1766.

J. Gruszkiewicz, Über eine neue Cyanwasserstoffsynthese auf elektrochemischem Wege. Ein Gemisch aus 54,6 Proz. CO, 24,9 Proz. N und 20,5 Proz. H ergab nach dem Passieren der Funkenstrecke 0,4 Proz. Blausäure. Zeitschr. Elektrochem. 1903, 9, 83; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 210; 1905, 1811.

W. Feld, Über Auswaschung des Cyans aus dem Leuchtgase. J. Gasbel. Wass. 45, 933; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 208.

A. O. Nauß, Über Cyanverluste im nassen Verfahren. J. Gasbel. Wass. 45, 953; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 208.

J. Bueb, Zur Cyanfrage. J. Gasbel. Wass. 46, 81; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 308.

E. Drory, Betriebsergebnisse des Cyanwäschers nach Bueb im Gaswerk Mariendorf. J. Gasbel. Wass. 46, 143; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 499.

J. Bueb, Herstellung von Cyanverbindungen. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 508. Das Verfahren der Chemischen Fabrik „Ammonia" in Hildesheim ist hier noch nicht erwähnt.

L. W. Andrews, Die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers und der Blausäure. Americ. chem. Journ. 30, 187; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 1233.

Swan und Kendall, DRP. 150088 v. 22. April 1903 (12k): Vorrichtung zur Darstellung von Cyaniden. Knüpfen an DRP. 87780 an. Benutzen ein Mantelgefäß aus Nickel, zwischen dessen doppelten Wänden Wasserstoff strömt. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 752.

W. P. Jorissen und J. Rutten, Die Cyangewinnung auf nassem Wege nach Knublauch. J. Gasbel. Wass. 46, 716; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 1157.

J. Tscherniac, DRP. 160637 v. 30. Juni 1903 (12k), stellt Cyannatrium dar, indem er Cyanwasserstoff durch Ätznatron bei 200—300° C absorbieren läßt. Chem. Ind. 1905, 330; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1151.

Zingelis stellte Aluminiumnitrid Al_2N_2 dar. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 580.

L. Spiegel, Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen. Braunschweig 1903, Vieweg. 20 M. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 1114.

Cyanid-Gesellschaft in Berlin, Vorläufiger Bericht über Nutzbarmachung des Luftstickstoffs für Düngzwecke. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 520.

C. v. Linde, Trennung des Stickstoffs vom Sauerstoff durch fraktionierte Destillation von flüssiger Luft. Engl. Pat. 11221 v. 1903; Österr. Pat. 16496 v. 10. Juni 1904. Vortrag im Ver. d. Ing. 7. Februar 1906.

Raoul Pictet, DRP. 162323 v. 3. Juli 1902; Franz. Pat. 322600 v. 1903 nebst Zusatz; Engl. Pat. 14303 v. 1903; Verbesserung und Vereinfachung seines Apparates zur Verflüssigung von Luft und zur Trennung von Stickstoff und Sauerstoff.

René J. Lévy und André Helbronner, DRP. 158838 v. 1902; Engl. Pat. 16615 v. 1902; Franz. Pat. 328770, 328984 und 330258 v. 1903; Apparate zur fraktionierten Destillation von flüssiger Luft.

Georges Claude, Franz. Pat. 322702, 324460 nebst Zusatz, 328245, 338964 (Societe l'Air Liquide); Engl. Pat. 16298 v. 1903; Trennung der Bestandteile der atmosphärischen Luft durch systematische Rektifikation der flüssigen Luft. Chem.-Ztg. 1905, 1277; Donath und Frenzel, Die Technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs. Leipzig 1907.

Gg. Erlwein, Über Calciumcyanamid als neues Ausgangsmaterial für die Herstellung von Alkalicyaniden. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 533; Zeitschr. Elektrochem. 1906, 12, 551.

A. Frank schilderte auf dem Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903 die Entwicklung der Kalkstickstoff-Industrie. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 536; Acetylen in Wissenschaft und Technik 6, 141, 147.

F. Rothe, Geschichtliche Notiz zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 658 und 753 (Prioritätsansprüche gegen A. Frank).

H. Freudenberg, Geschichtliche Notiz zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs in Form von Calciumcyanamid als Düngemittel. Zeitschr. angew. Chem. 1903, 753.

Walther Löb, Die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs. Umschau 1903, 226.

The Ampere Electrochemical Comp. zu Niagara (vgl. 1900), DRP. 149594, will Baryumcyanamid benutzen, um Aceton darzustellen. Dinglers Journ. 1903, 318, 524, 525; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1718; 1905, 1812. Man vergleiche F. H. Meyers DRP. 134977 v. 9. Nov. 1900 (12); Chem. Ind. 1902, 562.

H. Borns macht Mitteilungen über die Carbid-Industrie, mit zahlreichen Literaturangaben. Chem. Ind. 1903, 545.

Gall, Bestimmung des Schwefels und Phosphors im Calciumcarbid. Acetylen in Wiss. und Ind. 1903, 6, 260; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 558, 1452.

Ernst Täuber, Über die stickstoffübertragende Wirkung des Eisens in der Cyanschmelze. Chem. Ind. 1903, 26.

Liechti, Wirkung des Kalkstick-stoffs auf Hafer. Chem.-Ztg. 1903, 27, 970.

M. Gerlach, Die landwirtschaftliche Verwendung des Kalkstickstoffs. Er fand die Düngewirkung des Kalkstickstoffs zu 74 Proz. des Salpeterstickstoffs. Bied. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1904, 33, 649; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1395.

Bolin, Versuche mit Kalkstickstoff als Düngemittel. Acetylen in Wiss. u. Techn. 1904, 7, 43.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vorm. Rößler in Frankfurt a. M., DRP. 164724 v. 17. März 1904 (12k): Darstellung von Cyanamid aus Natriumcyanamid. Die Lösung des letzteren wird mit Schwefelsäure neutralisiert. Dadurch entsteht ein Salzbrei, aus welchem das Cyanamid durch absoluten Alkohol oder Äther ausgezogen wird. Chem. Ind. 1905, 718; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 345.

G. Reininger, DRP. 166719 v. 19. Mai 1904 (10a): Erhöhung der Ausbeute an Cyan und Ammoniak aus Vergasungsöfen. Er mischt der Beschickung Calciumcarbid zu und leitet Stickstoff ein. Chem. Ind. 1906, 73; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1072.

In dem Zusatz DRP. 168930 v. 28. Mai 1904 (10a), will er die zur Beschickung dienende Kohle mit Teer und Calciumcyanamid gründlich mischen. Chem. Ind. 1906, 202; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1972.

In dem Zusatz DRP. 167033 v. 10. Sept. 1904 (18a), will er dasselbe Verfahren auch benutzen, um die Ausbeute an Cyan- oder Ammonverbindungen beim Hochofenbetrieb zu erhöhen. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 931.

H. C. Woltereck, DRP. 169032 v. 19. Okt. 1904 (12k), will Luft, Wasserdampf und Ammoniak auf glühende Holzkohle einwirken lassen, um Cyanwasserstoff zu erzeugen. Chem. Ind. **1906**, 202; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1781.

H. Borns berichtet über die Industrie der Carbide, Nitride, Cyanide und Cyanamide mit zahlreichen Literaturnachweisen. Chem. Ind. **1904**, 473.

N. Caro, Handbuch für Acetylen. Braunschweig 1904. Phosphorbestimmung S. 243.

Walter Feld, DRP. 162419 v. 17. Januar 1904 (26d), Zusatz zu 151820 v. 1902. Gewinnung von Cyanverbindungen aus Gasen, die Cyan und Ammoniak enthalten. Chem. Ind. **1905**, 633; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1903.

Walther Feld berichtet im Anschluß an frühere Veröffentlichungen über das Auswaschen des Cyans aus dem Leuchtgase. J. Gasbel. Wass. **1904**, 47, 132, 157, 179; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1154.

Körting, Die Cyangewinnung nach dem Buebschen Verfahren im Gaswerk Hannover. J. Gasbel. Wass. 1904, 47, 45; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 750.

Th. Evan, Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden. J. Soc. Chem. Ind. 1904, 28, 244; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1800.

Administration der Minen von Buchsweiler, DRP. 169292 v. 25. Dez. 1904 (12k), Zusatz zu DRP. 155800 v. 1903: Gewinnung von Ferrocyannatrium aus Ferrocyancalciumlösung. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 100; **1906**, 1781.

Paul Wangemann, Die Calciumcarbid-Industrie. Chem. Ind. **1904**, 234, 275, 314.

Chile hob am 30. Dez. 1904 den Zoll auf Calciumcarbid auf. Chem. Ind. **1905**, 230.

Preisrückgang von Calciumcarbid in Österreich-Ungarn. Chem. Ind. **1904**, 570.

Die Carbid-Industrie in Österreich. Chem. Ind. **1904**, 681.

Hj. Lidholm, Schwefelbestimmung im Calciumcarbid. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 558.

Hj. Lidholm, Phosphorbestimmung im Calciumcarbid. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1452.

Arthur Wiesler schildert die Fabrikation von Calciumcyanamid. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1718.

J. Landin, Stickstoffverbindungen aus der Luft. Tekn. Tidskrift v. 22. Okt. 1904; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 204.

Kaiser, Franz. Pat. 350960; Italien. Pat. 75328: Darstellung von Ammoniak durch abwechselnde Bildung von Magnesiumnitrid und Magnesiumhydrür. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1702.

E. Rupp, Titrimetrische Bestimmungen und Trennungen von Cyaniden, Rhodaniden und Chloriden. Er benutzt dazu Jodlösung und Silberlösung. Arch. Pharm. Marburg 1905, 243, 458–467; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 487.

Jarman und Brereton, Verwendung von Ammoniak in der Cyanidlaugerei. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 107.

Braune, Über Cyankalium und die Stickstoff-Reaktionen im Hochofenprozeß. Österr. Zeitschr. Berg- und Hüttenw. 1905, 53, 153.

F. Ephraim, Beitrag zur Kenntnis des Natriumamids. Z. anorgan. Chem. 1905, 44, 185; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1150.

Adolf Hand, Zur Kenntnis des Cyanschlammes. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1098.

H. Ost und C. Kirschten, Analyse eines Buebschen Cyanschlammes. Journ. Gasbel. 1905, 48, 874; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1323.

Walter Feld, DRP. 178035 v. 14. Mai 1905 (26): Gewinnung von Cyan aus Gasen mit Hilfe von Eisen. Chem. Ind. **1906**, 663.

Otto Schmidt, DRP. 170080 v. 1. Juni 1905 (12): Darstellung von Alkalicyaniden, namentlich Cyannatrium. Er erhitzt Magnesiumnitrid (Mg_3N_2) mit Soda und Kohle im Stickstoffstrom. Chem. Ind. **1906**, 575.

Otto Schmidt, DRP. 180118 v. 10. Okt. 1905 (12k), Zusatz zu 176080. Darstellung von Alkalicyaniden aus Alkalimetall, freiem Stickstoff und Kohle. Er will nach folgenden Reaktionen arbeiten:

$$3\,Mg + N_2 = Mg_3N_2$$
$$Mg_3N_2 + 2\,Na + 2\,C = 3\,Mg + 2\,NaCN.$$

Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 28; Chem. Ind. **1907**, 64; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1375.

F. Haber und van Oordt, Bildung von Ammoniak aus den Elementen, durch Einwirkung von Wasserstoff auf Calciumnitrid. Zeitschr. anorgan. Chem. **1905**, 43, 111; 44, 341; 47, 42; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1005; **1906**, 341.

Matuschek, Einwirkung von Salmiak auf Ferricyankaliumcyanid. Chem.-Ztg. 1905, 29, 430.

Elektrochemische Werke in Bitterfeld, DRP. 188570 v. 20. Mai 1905 (12i): Herstellung von Calciumhydrür CaH_2 durch Einleiten von Wasserstoff in geschmolzenes Calcium. Chem. Ind. **1907**, 520.

Albert Neuburger, Die Verwertung des Luftstickstoffs. Herstellung von Nitriden, Ammoniak und Cyanverbindungen. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1761, 1810.

O. Serpek, DRP. 181991 v. 21. Juni 1905 (12i): Darstellung von Aluminium-Stickstoffverbindungen. Aluminiumcarbid absorbiert Stickstoff, wenn diesem eine kleine Menge HCl beigemischt ist. DRP. 181992 v. 15. April 1906 (12i). Zeitschr. Elektrochem. 1907, 157; Chem. Ind. 1907, 158; Zeitsch. angew. Chem. 1907, 1376.

O. Serpek, DRP. 183702 v. 24. Nov. 1905 (12i), Zusatz zu 181991: Darstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen. Chem. Ind. 1907, 213.

E. Rupp benutzt Jodlösung, um Cyanide, Rhodanide und Chloride zu titrieren und zu trennen. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 487.

A. Leuba, Bestimmung des Ferrocyankupfers. Ann. Chim. anal. appl. 1905, 10. 218; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 488.

J. Milbauer und R. Hac, Bestimmung von Jodcyan neben Jod. Z. analyt. Chem. 1905, 44, 286; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 487.

J. A. Muller, Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in den Cyaniden. Bull. Soc. Chim. Paris 1905 (3), 33, 951; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 764.

A. M. Gow. Amer. Pat. 801728 v. 10. Okt. 1905, behandelt Naturgas mit 95 Vol.-% Methan (CH_4) mit Stickstoff oder Luft gemischt im elektrischen Flammenbogen. Er erhielt Cyanwasserstoff (Blausäure) (HCN) und glaubt, auf diesem Wege auch Ammoniumcyanid erhalten zu haben. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 927.

W. Siepermann, DRP. 175583 v. 3. Aug. 1905 (12k): Darstellung von cyansauren Alkalien. Er erhitzt Rhodankalium mit Spateisenstein auf 280—340° C. Chem. Ind. 1906, 575; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1065.

Nach dem Zusatz DRP. 175584 v. 17. Dez. 1905 (12k), kann statt des Spateisensteins auch Zinkspat, Zinkoxyd, Kalkstein oder Kalk angewendet werden. Ibidem.

Krull berichtet über die Produktion und den Verbrauch von Calciumcarbid auf der Erde. Zeitschr.- angew. Chem. 1905, 756.

H. Borns berichtet über die neueren Öfen zur Herstellung von Calciumcarbid, mit zahlreichen Literaturangaben. Chem. Ind. 1906, 470.

J. H. Vogel, Über Carbid und Acetylen in der Technik, im Handel und in der Landwirtschaft. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 49.

Der italienische Einfuhrzoll auf Calciumcarbid wurde am 1. Juli 1905 von 10 auf 5 Lire herabgesetzt. Chem. Ind. 1905, 195.

Die Tarifkommission nahm am 7. Juni 1905 den Kalkstickstoff als Düngemittel und Calciumcarbid in den Spezialtarif III auf. Chem. Ind. 1905, 417, 573.

Schweizer Vorschriften über den Verkehr mit Carbid. Chem. Ind. 1905, 358.

Deutsche Polizeiverordnung über Herstellung, Aufbewahrung und Lagerung von Carbid. Chem. Ind. 1905, 417; Ministerialbl. der Handels- und Gewerbeverwaltung v. 20. April 1906, S. 169.

Roberto Salvadori, Reaktion des Ammoniaks auf Calciumcarbid. Wenn man gasförmiges Ammoniak über Calciumcarbid leitet, so beobachtet man zwischen 500 und 620° C eine Zersetzung in Stickstoff und Wasserstoff; über 620° C findet die Bildung von Calciumcyanamid und Cyanammonium nach folgender Reaktion statt:

$$CaC_2 + 4NH_3 = CaCN_2 + (NH_4)CN + 4H_2.$$

Gaz. chim. ital. 1905, I, 35, 236; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1713.

Adolf Frank, DRP. 174324 v. 29. Nov. 1905 (12i): Verwendung des Calciumcarbids zur Herstellung von reinem Wasserstoff aus Wassergas. Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoff werden durch das erhitzte Calciumcarbid gebunden, während die schweren Kohlenwasserstoffe unter Abspaltung des Kohlenstoffs zersetzt werden, so daß schließlich fast reiner Wasserstoff übrig bleibt. Chem. Ind. 1906, 510. Knüpft an DRP. 112416 v. 1899 an.

Baxter und Hickey, Pure nitrogen from nitrous and nitric oxides and Ammonia. Americ. Chem. Journ. 1905, 33, 300.

O. Kausch, Die Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung der flüssigen Luft. Weimar 1905.

G. A. Hulett, Preparation of Nitrogen from the atmosphere. J. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 1415; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1104.

Edström, Stickstoffgewinnung aus der Luft. Bayer. Gewerb. Bl. 1905, 124.

Stickstoffgewinnung aus Luft. Dinglers Journ. 1905, 320, 189.

Fabrication du cyanamide de calcium et des cyanures. Génie civ. 1905, 47, 293.

Boileau, Fixation of atmospheric Nitrogen. Electr. Review 1905, 27, 923.

R. Perotti, Bestimmung des Cyanamids. Er versetzt die Cyanamidlösung mit einem Überschuß von hundertstel Normal-Silbernitratlösung, die durch Ammoniak schwach alkalisch gemacht ist, und titriert im Filtrat den Silberüberschuß nach der Rhodanmethode zurück. Gaz. chim. ital. 1905, 35, II, 228; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 906; 1906, 488.

A. Frank, Über Kalkstickstoff. Deutsche Landw. Presse 1905, 32, 34.

Düngungsversuche mit Kalkstickstoff an Runkeln. Deutsche Landw. Presse 1905, 32, 5.

W. v. Knierim, Düngungsversuche mit Kalkstickstoff. Rigasche Industriezeitung 1906. **12**, 204; Chem.-Ztg. **1906**, Repert. 370.

Löhnis, Untersuchungen über die Zersetzung und die Wirkung des Kalkstickstoffs. Deutsche Landw. Presse 1905, **32**, 51.

Löhnis, Über die Zersetzung des Kalkstickstoffs im Boden und die dabei beteiligten Bakterienarten. Zentralbl. Bakteriolog. 1905, **2**, 14, 87.

Versuche mit Kalkstickstoff. Deutsche Landw. Presse **1905**, **32**, 770.

Hardt, Versuche zur Prüfung des Düngwertes des Kalkstickstoffs. Deutsche Landw. Presse 1905, **32**, 827.

Haselhoff, Versuche über die Wirkung des Kalkstickstoffs. Landw. Jahrb. 1905, **34**, 597.

E. Haselhoff, Düngungsversuche an der landwirtschaftlichen Versuchsstation Marburg a. d. Lahn. Darin Versuche mit Kalkstickstoff. Landw. Vers.-St. 1905; Bied. Zentralbl. Agrikult.-Chem. 1905, **34**, 515; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 716.

Markert, Düngungsversuche mit Kalkstickstoff. Zeitschr. Brauwesen, München 1905, **28**, 685.

W. Zielstorff, Wirkung des Kalkstickstoffs. Zentralbl. Agrikult.-Chem. 1905, **34**, 217; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1395.

Perotti, Verwendung des Calciumcyanamids (Kalkstickstoffs) zur Düngung. Zentralbl. Agrikult.-Chem. 1905, **34**, 814.

Immendorff und Thielebein, Die Verwertung des Luftstickstoffs für landwirtschaftliche Zwecke mit besonderer Berücksichtigung des Kalkstickstoffs und seiner Düngwirkung. Fühlings landw. Zeitg. 1905, **54**, 787.

B. Schulze, Einfluß des Kalkstickstoffs auf die Keimung der Samen landwirtschaftlicher Kulturpflanzen. Fühlings landw. Zeitg. 1905, **54**, 817.

Edler, Düngungsversuche mit Kalkstickstoff an Runkeln bei Jena. Er gab pro Hektar 200 kg Kalkstickstoff (19 Proz. Stickstoff), bzw. 250 kg Chilesalpeter (15 Proz. Stickstoff) und verglich die Ergebnisse. Bied. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1905, **34**, 355; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 717.

Wilhelm Bertelsmann, Die Technologie der Cyanverbindungen. Berlin u. München 1906. R. Oldenbourg. 10 M. Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 426.

Chemische Fabrik Schlempe, DRP. 181508 v. 17. Januar 1906 (12 k); Engl. Pat. 20383 v. 1. Aug. 1906: Herstellung von Cyanverbindungen aus Schlempe. Den Überhitzergasen werden auch die aus den Teerschwelen entweichenden Dämpfe zugemischt. Chem. Ind. **1907**, 132.

W. E. Cooper, Engl. Pat. 2047 v. 26. Januar 1906: Stellt durch Destillation von Humuserde mit Salpeter Cyanwasserstoff dar, und verarbeitet diesen zu Cyaniden.

H. Ost, Die Verwertung der Zuckerrübenschlempe nach dem Dessauer Verfahren. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 609.

Effront, Engl. Pat. 28108 v. 5. Juni 1906: Nutzbarmachung des Stickstoffs der Schlempe.

P. v. d. Forst, DRP. 182084 v. 1. Mai 1906 (20 d): Abscheidung von Cyan, Blausäure und Rhodanverbindungen aus Gasgemengen durch Auswaschen mit Kupfersalzen. Vgl. Seite 225. Chem. Ind. **1907**, 217; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1624.

Ad. Samtleben, Cyangehalt des Steinkohlengases. J. Gasbel. Wass. 1906, **49**, 205; Zeitschr. angew. Chem **1907**, 605.

Blausäure in Feuergasen. Chem.-Ztg. 1906, **30**, 393.

Greshoff, Verteilung der Blausäure im Pflanzenreiche. Arch. Pharm. 1906, **244**, 397, 605.

Hebert, Presence de l'acide cyanhydrique chez diveres plantes. Bull. Soc. chim. 1906, 3. **35**, 910.

Treub, Rolle der Blausäure in den grünen Pflanzen. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1906, **35**, 331.

Jitschy, Presence de l'acide cyanhydrique dans les eaux distillées de quelques végétaux croissant en Belgique. J. pharm. 1906, 6. **24**, 355.

42nd Annual Report on Alkali- & Works by the Chief-Inspector for the year 1905. London 1906. Sd. Enthält eine Übersicht der bisher üblichen Methoden zur Bestimmung der Cyanverbindungen im Gaswasser. Linder.

D. Stavorinus, Zur Empfindlichkeit der Eisenreaktion bei der Cyanbestimmung. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 615.

Wilhelm Wild, Quantitative Bestimmung von Cyanaten neben Cyaniden. Z. anorg. Chem. 1906, **49**, 122; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 536.

Cumming and Masson, Volumetric estimation of cyanates. Chem. News 1906, **93**, 5.

H. T. Durant, Über das Handelscyanid. Er fand in zwei Mustern:

KCN	11,90 Proz.	— Proz.
NaCN	65,70 „	74,90 „
Na_2CO_3	9,30 „	14,30 „
HNaO	5,90 „	— „
NaOCN	— „	1,30 „
Andere Na-Salze usw.	7,20 „	9,50 „

Engin. Min. Journ. 1906, **82**, 315; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1911.

W. Siepermann, DRP. 180925 v. 8. April 1906 (12k): Verfahren zur Vermeidung der Zersetzung wässeriger Lösungen der cyansauren Alkalien beim Erwärmen, indem er Ätzalkali zusetzt. Chem. Ind. **1907**, 87; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1375.

J. Tscherniac, DRP. 182774 v. 15. Mai 1906: Ausscheidung von Cyanalkalien aus ihren Lösungen durch Aussalzen mittels festen Alkalis. Chem. Ind. **1907**, 191; Zeitschr. angew. Chem. **1908**, 218.

J. Tscherniac, DRP. 192534 v. 25. Januar 1906 (26): Gewinnung konzentrierter Rhodansalzlösungen aus Leuchtgas. Chem. Ind. **1907**, 687.

Chemische Fabrik Schlempe, DRP. 192884 v. 28. Aug. 1906 (12): Verfahren zur Überführung von ätzalkalifreien Alkalicyaniden oder deren Lösungen in transportfähige und lagerbeständige Form. Dem Cyanalkali wird etwas Alkalihydrat zugemischt. (Das tut die Chemische Fabrik Ammonia in Hildesheim schon seit vielen Jahren.) Chem. Ind. **1908**, 12.

Wallis, Synthese des Cyans und Cyanwasserstoffs aus den Elementen durch Einwirkung des elektrischen Flammenbogens auf reinen Stickstoff. Liebigs Ann. 1906, **345**, 353.

Ewan, Manufacture of cyanogen bromide. J. Soc. Chem. Ind. 1906, **25**, 1130.

Gewinnung von Berlinerblau, Blutlaugensalz, Cyanalkalium aus der gebrauchten Gasreinigungsmasse. Asphalt- und Teerind.-Z. 1906, **6**, 129.

Camille Petri, DRP. 188902 v. 2. Okt. 1906 (12k): Verfahren zur Gewinnung löslicher Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse, Cyanschlamm usw. durch Aufschließen mit Kalk. Zeitschr. angew. Chem. **1908**, 218.

Linder, Formation of ferrocyanides in sulphate of ammonia saturators. J. Gaslighting 1906, **95**, 573.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Engl. Pat. 22038 v. 1906: Darstellung von Ammoniak und Ameisensäure aus Cyaniden.

Badische Anilin- und Sodafabrik, DRP. 190955 v. 19. April 1906 (12): Darstellung von Baryumoxyd und von Cyaniden. Chem. Ind. **1907**, 641.

Jaubert, Préparation industrielle de hydrure de calcium. Compt. rend. 1906, **142**, 788; Rev. ind. 1906, **37**, 135.

Krull, Hydrolith (Calciumhydrür). Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1233.

Hydrolith (Calciumhydrür). Fabrikation, Eigenschaften, Anwendung in der Luftschiffahrt. Acelylen 1906, **9**, 109.

W. Borchers und E. Beck, DRP. 191595 v. 30. Okt. 1906 (12i): Darstellung von Hydriden aus Metallsalzen mit Hilfe von Wasserstoff auf elektrolytischem Wege. Chem. Ind. **1907**, 639; Zeitschr. angew. Chem. **1908**, 408.

C. Hoffmeister, Über das Vorkommen eines gasförmigen Calciumwasserstoffes im technischen Acetylen. Zeitschr. anorg. Chem. 1906, **48**, 137; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1110.

White and Kirschbraun, The nitrides of zinc, aluminium and iron. J. Amer. Chem. Soc. 1906, **28**, 1343.

L. Roth, Engl. Pat. 27828 v. 5. Sept. 1906 und 27978 v. 1906; Ital. Pat. 86023 v. 3. Nov. 1906; Belg. Pat. 195847: Darstellung von Nitriden aus atmosphärischer Luft.

O. Serpek, Engl. Pat. 13579 v. 28. Febr. 1906; DRP. 181992 v. 15. April 1906 (12i): Aluminiumcarbid absorbiert Stickstoff, wenn dieser mit einer geringen Menge Chlorwasserstoff vermischt ist. Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 157; Chem. Ind. **1907**, 158; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1376.

Tucker und Bliß, Darstellung von Borcarbid im elektrischen Ofen. J. Am. Chem. Soc. 1906, **28**, 605; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 403.

Engelhardt, Technische Elektrochemie, Bericht über die Jahre 1904—1905. Österr. Chem.-Ztg. 1906, **9**, 218.

H. Borns berichtet über einige elektrochemische Reaktionen. Chem. Ind. **1906**, 508.

J. H. Vogel, Gesetzliche Vorschriften über Calciumcarbid in Deutschland, Österreich und der Schweiz 1906. 3,40 M.

Vogel, Carbid und Acetylen in der Technik und im Laboratorium. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 49.

Fabrikanlage des Carbidwerkes Freyung. „Acetylen" 1906, **9**, 140.

Graf, Acetylen und Calciumcarbid auf der Nürnberger Landesausstellung. Z. Bayer. Rev. 1906, **10**, 187.

Calciumcarbid als Modellpulver. Am. Apoth.-Ztg. 1906, **27**, 79.

Rothe und Hinrichsen, Die Analyse von Calciumcarbid nach Finkener. Mitt. a. d. Materialprüfungsamt 1906, **24**, 301.

A. J. Petersson, Italien. Pat. 85212 v. 29. Okt. 1906: Darstellung von Calciumcarbid.

A. J. Petersson, DRP. 194880 v. 26. Okt. 1906 (12); Italien. Pat. 85236 v. 30. Okt. 1906: Elektrischer Ofen zur Darstellung von Calciumcarbid Chem. Ind. 1908, 174.

de Ferranti, Engl. Pat. 13965 v. 10. Okt. 1906: Elektrische Öfen.

Engl. Pat. 26808 v. 10. Okt. 1906: Herstellung von reinem Wasserstoff.

H. Morel Kahn, Solubilité du carbone dans le carbure de calcium. Compt. rend. 1906, 143, 49; Zeitschr. Elektrochem. 1907, 9.

C. Hahn und A. Strutz, Die Abscheidung des Kohlenstoffs aus Carbiden. Metallurgie 1906, 3, 727; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1372.

Forbes, Engl. Pat. 27842 v. 12. Sept. 1906: Calciumcarbid für tragbare Acetylenlampen.

H. L. Hartenstein, Amerik. Pat. 819218—819224 v. 1. Mai 1906; DRP. 185324 und 189224 v. 1. Mai 1906 (12): Herstellung von kalkfreiem Calciumcarbid. Er erhitzt die unreine Carbidschmelze nochmals mit Kohle, und kühlt sie rasch ab. Chem. Ind. 1907, 281 und 569; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 280; 1908, 116 und 411.

Dunn und Berriman, Engl. Pat. 17176 v. 15. Aug. 1906: Flüssigkeit zum Regeln der Gasentwicklung aus Calciumcarbid.

Entwicklung von Acetylen aus Carbid auf trockenem Wege nach Atkins. Kristallsoda $Na_2CO_3 + 10H_2O$ gibt leicht die Hälfte ihres Kristallwassers ab, welches zur Entwicklung des Acetylens genügt. Génie Civ. 1906, 49, 236; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1070.

Linde, Herstellung von Sauerstoff und Stickstoff aus verflüssigter Luft, und die technische Verwendung der gewonnenen Gase. Z. V. d. Ingen. 1906, 50, 658; Z. Kälteind. 1906, 13, 70; Vulkan, 1906, 6, 66.

Stock und Nielsen, Mischungen von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff (Absieden des Stickstoffs). Ber. chem. Ges. 1906, 39, 3393.

Mewes, Engl. Pat. 21780 v. 24. Okt. 1906: Verflüssigung von Luft und Gewinnung von Sauerstoff.

Cunnington, Engl. Pat. 25605 v. 12. Sept. 1906: Abscheidung von atmosphärischem Stickstoff für die Herstellung von Stickstoffverbindungen.

Mix, Verfahren zur Verflüssigung von Luft und anderen Gasen mit tiefliegendem Verflüssigungspunkt. Z. Kohlensäure-Ind. 1906, 12, 14.

Pictet, Entwicklung der Theorien und der Verfahrungsweisen bei der Herstellung der flüssigen Luft (Theorie der Apparate von Linde, Hampson, Tripler, Ostergreen, und Burger). Z. kompr. Gase 1906, 9, 99.

Georg Weilnböck, DRP. 193410 v. 23. Okt. 1906 (12): Verfahren zur getrennten Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus der atmosphärischen Luft. Er absorbiert den Sauerstoff durch die Rinde der schwarzen Erle. Chem. Ind. 1908, 66.

Claude, Liquéfaction de l'air et ses applications à la fabrication de l'oxygène et de l'azote. J. de phys. 1906, 4. 5, 5; Uhlands Tech. Rund. 1906, 3, 20.

Claude, L'air liquide et la séparation de l'oxygène et de l'azote. Monit. scient. 1906, 4, 20, I, 859.

Société l'Air liquide (Soc. anon. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés G. Claude), Engl. Pat. 29733 v. 1906: Verflüssigung von atmosphärischer Luft und anderen Gasen. Engl. Pat. 11710 v. 2. Januar 1907: Reinigung von Luft und anderen Gasen.

Schopper, Das neue Clamondsche Verfahren zur Gewinnung des Sauerstoffs der Luft. Z. Heizung 1906, 10, 187.

Saubermann, Fortschritte in der Gewinnung von industriellem Sauerstoff usw. Österr. Z. Baudienst 1906, 12, 198.

Schweißverfahren mittels Sauerstoff-Acetylen-Flamme. Gießerei Z. 1906, 3, 109.

De Courcy, Devices for the electrical production of nitrogen. West. Electr. 1906, 38, 459.

Lidoff, Bestimmung des Stickstoffs in Gasgemischen mittels metallischen Magnesiumpulvers. Chem.-Ztg. 1906, 30, 432.

G. Erlwein, Fixierung des Stickstoffs der Luft und die praktische Anwendung der gewonnenen Körper. Ofen für die direkte Herstellung von Kalkstickstoff nach Siemens & Halske; Apparat zur Gewinnung von Ammoniak aus Kalkstickstoff. Elektrochem. Zeitschr. 1906, 13, 137.

G. Erlwein, Vortrag in der deutschen Bunsen-Gesellschaft über die Entwicklung der Kalkstickstoff-Industrie. Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, 551, 652; Chem. Ind. 1907, 510.

Adolph Frank schilderte auf dem VI. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom die direkte Verwertung des Stickstoffs der Atmosphäre zur Herstellung von Düngemitteln und anderen chemischen Produkten. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 835—840; Österr. Chem. Z. 1906, 9, 140.

F. Foerster, Über Aktivierung des Stickstoffs, z. B. Bindung durch Magnesium und Darstellung von Ammoniak aus dem Magnesiumnitrid. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1016.

Berichte über die Calciumcyanamid-Industrie Italiens im Jahre 1906. Chem. Ind. 1907, 504, 506, 510.

N. Caro, Einheimische Stickstoffquellen. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 19, 1570; Z. V. Zuckerind. 1906, 56, 983.

Glasenapp, Das Problem der technischen Verwertung des Luftstickstoffs. Rigaer Ind.-Ztg. 1906, 32, 189.

Mac Kee, Preparation of the cyanamides. Amer. Chem. Journ. 1906, 36, 208.

Pierron, Préparation des cyanamides aromatiques simples. Bull. soc. chim. 1906, 3, 35, 1197.

F. Carlson fand, daß Fluorcalcium (Flußspat) als Zumischung zum Calciumcarbid die Stickstoffaufnahme bei 900° C herbeiführt. Chem.-Ztg. 1906, 1261; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 404.

Herstellung des Kalkstickstoffs, nebst Analyse. Zeitschr. chem. Apparatenkunde 1906, 1, 745; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1063.

M. P. Neumann, Neue Erfahrungen über die Düngung mit Stickstoffkalk. Magdeburg 1906. Friese.

H. Kaserer, Über Oxydation des Ammoniaks durch Stickstoffbakterien. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1681.

J. Sebelien, Einige Düngungsversuche mit den neuen Stickstoffdüngemitteln. Journ. f. Landw. 1906, 159—185; Bied. Zentralbl. Agrikult.-Chem. 1907, 36, 11—16 und 149; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1779; 1908, 156.

H. Rößler, Gefäß- und Feldversuche mit Kalkstickstoff. Illustr. landw. Ztg. 25, Nr. 33; Biederm. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1906, 35, 87; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 969.

Shutt and Charlton, Preliminary experiments with a cyanamide compound as a nitrogenous fertilizer. Chem. News 1906, 94, 150.

Behrens, Düngungsversuche mit Kalkstickstoff. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1906, 35, 228.

Böttcher, Versuche über die Wirkung des Stickstoffkalkes. Presse 1906, 33, 289.

Briem, Zuckerrüben-Düngungsversuch mit Kalkstickstoff. Landw. W. 1906, 32, 51.

Mach, Versuche über die Wirkung des Kalkstickstoffs oder Stickstoffkalkes auf Kulturpflanzen. Fühlings Z. 1906, 55, 830.

M. Hoffmann, Die Düngwirkung der Luftstickstoffpräparate (N-Dünger, Kalksalpeter, Kalkstickstoff und Stickstoffkalk). Mitt. d. d. Landwirtschafts-Ges. 1906, 21, 43; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1332.

Milner, Wirkung des Kalkstickstoffs auf junge Zuckerrübenpflanzen. Landw. W. 1906, 32, 171.

Otto, Vergleichende Düngungsversuche mit Kalkstickstoff und Chilesalpeter bei Hafer. Presse 1906, 33, 275.

Pozzoli, Versuche mit Calciumcyanamid (Kalkstickstoff). Chem.-Ztg. 1906, 30, 454.

v. Seelhorst und Müther, Versuche mit Kalkstickstoff. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1906, 35, 156.

Stutzer, Versuche in Vegetationsgefäßen über die Wirkung von Kalkstickstoff. Landw. Versuchsst. 1906, 65, 275.

Gerlach, Kalkstickstoff, Stickstoffkalk und salpetersaurer Kalk. Presse 1906, 33, 365.

J. Hasenbäumer, Schädlichkeit der Cyanverbindungen (Cyankalium und Rhodanammonium) für die Fischzucht. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1869.

Die Gewinnung des Stickstoffs für die Landwirtschaft im 20. Jahrhundert. Landw. Presse 1906, 33, 452.

La fixation de l'azote atmosphérique et sur la comparaison des différents engrais azotés. Bull. d'enc 1906, 108, 766.

Fixation of atmospheric nitrogen. Engineering 1906, 81, 89; Engineer 1906, 102, 285; Pract. Eng. 1906, 34, 803; Scient. Amer. Suppl. 1906, 62, 25763; Eclair. él. 1906, 46, 297.

La fissazione dell'azoto e l'elettrochimica. Elettricista 1906, 15, 69.

Hahn, Verwertung des Luftstickstoffs. Bayer. Gew. Bl. 1906, 97.

Apparatur zur Herstellung von Kalkstickstoff und Ammonsulfat nach den Patenten der Cyanid-Gesellschaft in Berlin. L. Presse 1906, 33, 606.

A proposito della calciocianamide alcune nuove idee sulla chimica dell'azoto. Elettricista 1906, 15, 189.

E. Donath und K. Frenzel, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs. Leipzig und Wien 1907. Fr. Deuticke.

Wilh. Bertelsmann, Technologie der Cyanverbindungen, 1907.

43rd Annual Report on Alkali- etc. Works by the Chief Inspector for the year 1906, London 1907. 9d. Enthält eine Denkschrift von Linder über die Zusammensetzung der Gaswässer.

Lessing, Engl. Pat. 2090 v. 2. Januar 1907: Extraktion von Cyan aus Gasen.

Errichtung einer Cyankaliumfabrik in Mexico. Chem. Ind. 1907, 94; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 245; 1908, 419.

Errichtung einer Cyankaliumfabrik bei Fiume. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 247.

Chemische Fabrik „Schlempe", DRP. 194446 v. 27. April 1907 (12): Verfahren

zur Herstellung steinharter und widerstandsfähiger Cyanbriketts durch Erhitzen im luftverdünnten Raum. Chem. Ind. **1908**, 138.

Vasseuz, Belg. Pat. 199325 v. 30. April 1907: Behandlung von Schlempe zur Gewinnung der darin enthaltenen Stoffe.

Société Civile des Brevets du Docteur A. Schoonjans in Brüssel, Belg. Pat. 201245 v. 15. Juli 1907: Gewinnung von Stickstoff und Entfernung organischer Stoffe aus Zuckersäften.

Gesellschaft für Stickstoffdünger, Franz. Pat. 375979 v. 23. Mai 1907. Gewinnung von Ammoniak.

C. E. White Plains und K. P. Mac Elroy, Amer. Pat. 867575 v. 8. Okt. 1907: Reduktion von Ameisensäure.

Askenasy und Stockem (Elektrochemische Werke), Amer. Pat. 857146 v. 18. Juni 1907: Herstellung von Calciumhydrid.

Bueb, Amer. Pat. 859482 v. 9. Juli 1907: Herstellung von Cyanidbriketts. Übertragen an Roeßler und Haßlacher Chem. Comp. New York.

C. Griffits, Franz. Pat. 377672 v. 18. Juli 1907: Herstellung von Alkalicyaniden.

G. Bredig und W. Frenkel, Belg. Pat. 202795 v. 15. Okt. 1907: Herstellung von Cyanamiden und Nitriden mittels Stickstoff und Carbiden oder Metallen.

G. Bredig und W. Fraenkel, Franz. Pat. 382188 v. 28. Nov. 1907: Herstellung von Cyaniden, Cyanamiden und Nitriten aus Stickstoff und Carbiden oder Metallen.

G. Bredig, mit W. Fraenkel und E. Wilke, Ausführliche Studie über Kalkstickstoff. Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 69—75 und 605; Zeitschr. angew. Chem. **1908**, 158.

Cyanid-Gesellschaft, Belg. Pat. 203099, 203119, 203153 v. 31. Okt. 1907; Franz. Pat. 382743 v. 12. Dez. 1907 nebst zwei Zusätzen: auf Herstellung von Stickstoffverbindungen mittels Carbiden.

Max Voigt, Vortrag über Fixierung des Luftstickstoffs. Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 2239.

A. Stevens, Amer. Pat. 867617 v. 8. Okt. 1907: Erzeugung von Aluminiumnitriden. Übertragen an The Mac Caskey Register Comp. in Alliance, Ohio.

S. A. Tucker, Amer. Pat. 869114 v. 22. Okt. 1907; Belg. Pat. 203393 v. 15. Nov. 1907; Franz. Pat. 383182 v. 26. Dez. 1907: Herstellung von dichtem Borcarbid. An A. Sperry übertragen.

H. Borns führt die neueste Patentliteratur über Carbidöfen an. Chem. Ind. **1907**, 510.

A. J. Peterson, Amer. Pat. 863044 v. 13. Aug. 1907: Beschickung elektrischer Öfen zwecks Herstellung von Carbid aus Kalk und Kohle.

H. L. Hartenstein, Engl. Pat. 20653 und 20654 v. 6. Febr. 1907; Belg. Pat. 202641/3 und 202647/8 v. 30. Sept. 1907; Franz. Pat. 381951/3 v. 21.—27. Nov. 1907, und 383053, 383054, 383056, 383057 v. 26. Dez. 1907: Herstellung von Calciumcarbid und Apparat dazu.

Tavernier und George, Belg. Pat. 199200 v. 30. April 1907: Herstellung von Calciumcarbidbriketts.

Albert Hiorth in Christiania, Vortrag über elektrische Schmelzung und Darstellung von Calciumcarbid. Eisen-Zeitg. Berlin v. 15. Juni 1907, S. 421.

Richard Böhm, Die elektrische Leitfähigkeit einiger Carbide. Chem.-Ztg. 1907, 31, 985, 1037, 1049; Zeitschr. angew. Chem. **1908**, 112.

Herstellungspreis des Calciumcarbids. Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 470.

G. Weinmann, Franz. Pat. 375322 v. 9. Mai 1907: Herstellung von Gemischen aus Calciumcarbid und Teer.

A. Frank, Billige Darstellung von Wasserstoff für die Luftschiffahrt und Metallurgie aus Wassergas mit Hilfe von Calciumcarbid. Chem.-Ztg. **1907**, Sonderabdruck S. 30; Umschau **1907**, 775.

S. Bein, Nachweis von Phosphorwasserstoff im Acetylen. Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1680.

Société l'Air Liquide, Belg. Pat. 200735 v. 29. Juni 1907; Franz. Pat. 381866 v. 24. Nov. 1907; Engl. Pat. 20349 v. 19. Dez. 1907: Abscheidung der Bestandteile der atmosphärischen Luft nach dem Verfahren von G. Claude in Paris.

Soc. anon. pour l'exploitation des Procédés George Claude, Belg. Pat. 203784 v. 30. Nov. 1907: Zerlegung der Luft in ihre Bestandteile.

J. T. Morehead, Amer. Pat. 862093 v. 30. Juli 1907: Calciumcarbidprodukt. Übertragen an Willson Laboratory Co. in New York.

J. C. King, Amer. Pat. 872351 v. 3. Dez. 1907: Herstellung von Calciumcarbid. An die Willson Carbide Works Comp. in Ontario übertragen.

N. D. Shaffer, Amer. Pat. 875466 v. 31. Dez. 1907. Carbidzuführungsvorrichtung.

Franz Fischer, Darstellung von Argon aus Luft mittels Calciumcarbid, welches den Stickstoff bindet. Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 107.

Otto Kühling hat die Bindung des Stickstoffs durch Carbide studiert, und sogar bis zu 30 Proz. $CaCl_2$ zugesetzt. Ber. chem. Ges. 1907, **40**, 310; Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 101.

Adolf Frank beschrieb auf dem internationalen landwirtschaftlichen Kongreß in Wien sein mit Caro ausgearbeitetes Verfahren zur elektrochemischen Darstellung von Calciumcyanamid. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1017.

F. Foerster und Hans Jacoby, Über die Bildung des Kalkstickstoffs mit zahlreichen Literaturangaben. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 101—106; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 157.

Gründung der Akt.-Ges. Société Suisse des Produits azotés in Genf und Errichtung einer Kalkstickstofffabrik in der Schweiz. Chem. Ind. 1907, 113.

G. Erlwein, Über Fixierung des Luftstickstoffs usw. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 351.

Der Wert der aus Luftstickstoff hergestellten stickstoffhaltigen Düngemittel für die Landwirtschaft. Génie civile 1907, 51, 115; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 157.

Notiz über eine Kalkstickstoffabrik in Dalmatien. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1076.

Einrichtung einer Kalkstickstoffabrik bei Spandau. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1078.

Errichtung einer Kalkstickstoffabrik in Mühltal bei Bromberg. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1160.

J. C. King, Amer. Pat. 872352 v. 3. Dez. 1907: Elektrischer Ofen. Übertragen an The Willson Carbide Works Comp. of St. Catharines (Kanada).

H. Immendorff und E. Kempski, Calciumcyanamid (Stickstoffkalk oder Kalkstickstoff). Stuttgart 1907. Ulmer. 3,50 M.

H. Immendorff und Andere, Neue Düngungsversuche mit Kalkstickstoff und anderen stickstoffhaltigen Düngemitteln. D. L. Ges. 1907, 93; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 402.

Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, Belg. Pat. 199745 v. 11. Juni 1907: Herstellung neuer Stickstoffverbindungen.

H. Erdmann, Darstellung von reinem Stickstoff durch Kristallisation aus flüssiger Luft. Naturwiss. Wochenschr. 1907, Nr. 49; Umschau 1907, 1057.

L. Roth, DRP. 191914; Franz. Pat. 378390 v. 8. Aug. 1907; Engl. Pat. 12741 v. 29. Aug. 1907: Herstellung eines Düngemittels aus atmosphärischem Stickstoff. In eine Mischung aus Ton, Sand, Kalk, Magnesia und Eisen mit etwas Wasser wird Luft durch den Backsteinboden bei etwa 60° C eingeblasen. Es bildet sich Ammoniak, welches durch Schwefelsäure gebunden wird. Die 100 kg Düngstoff mit etwa 6 Proz. Stickstoff stellen sich auf etwa 2,50 M. Vertreter D. Dreyer & Co., Berlin SW. Friedrichstraße 16.

Turco, Capriotti und Manfredi, Belg. Pat. 199309 v. 30. April 1907: Herstellung von Stickstoffdünger.

Hjalmar v. Feilitzen, Das Verhalten des Stickstoffkalks bei der Lagerung. Chem.-Ztg. 1907, 31, 385; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1779.

Die D. Zucker-Ind. 1907, 32, 481 berichtete über einen Fall, daß Kalkstickstoff bei Anwendung als Kopfdünger auf Zuckerrüben schädlich wirkte. Die jungen Pflänzchen wurden durch den Ätzkalk verbrannt. Beim Vermischen mit Superphosphat entwich Stickstoff unter Bildung von schwerlöslichem Calciumphosphat. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 24.

A. Müntz und P. Nottin, Über den Wert des Calciumcyanamids (Stickstoffkalks) als Stickstoffdünger. Das Calciumcyanamid erwies sich dem schwefelsauren Ammoniak als gleichwertig, und zeigte bei der Zugabe während der Aussaat keinerlei schädliche Wirkung. Monit. scientif. 1907, 21, 541; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 157.

A. Frank, Über Verwendung des aus Kalkstickstoff hergestellten Cyanamids und seiner Derivate als kühlenden Zusatz zu Explosivstoffen. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1684; Chem.-Ztg. 1907, Sonderabdruck S. 31; Umschau 1907, 838.

M. P. Neumann, Der Stickstoffkalk. Neue Erfahrungen über die Düngung mit Stickstoffkalk.

E. und G. Pollacci, Franz. Pat. 378717 v. 14. Aug. 1907: Verfahren zur Behandlung von Calciumcyanamid mit verdünnter Schwefelsäure und Anwendung des gewonnenen Produktes als Düngemittel.

Wilh. Rabius, Kritische Betrachtungen zur voraussichtlichen Lösung der Stickstofffrage. Jena 1907. Fischer. 1 M.

W. Hüttner, Die Luft als Düngemittel. Populärer Aufsatz in der Vossischen Zeitung v. 25. Sept. 1907.

E. Mattern, Die Ausnutzung der Wasserkräfte. Leipzig 1907. Engelmann. 7 M. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1837.

Carl v. Linde, Über die Schätze der Atmosphäre. Vortrag vor dem Kaiser in Berlin am 17. Dez. 1907.

The Yorkshire Electric Power Comp. errichtet bei Dewsburg eine Fabrik zur Erzeugung von Calciumcarbid. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 79.

Statistik über Cyansalze und Calciumcarbid. Die Produktions- und Handelsstatistik über Cyanverbindungen und Calciumcarbid ist noch sehr lückenhaft. Nur wenige Staaten führen diese Erzeugnisse einzeln an.

Deutschland erzeugt beträchtliche Mengen Cyankalium (und Cyannatrium), namentlich in Dessau und Hildesheim, und auch Calciumcarbid, aber von letzterem nicht genügend für den inländischen Verbrauch.

Wangemann hat die Produktion und daraus den Verbrauch von Calciumcarbid in Deutschland abgeschätzt (Chem. Ind. **1904**, 286). Für 1904 ist die Schätzung von Krull für Deutschland und die Schweiz (Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 756); für 1905 die Schätzung von J. H. Vogel (Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 49) eingesetzt.

Calciumcarbid im Deutschen Reiche:

Jahr	Produktion geschätzt 100 kg	Einfuhr 100 kg	Ausfuhr 100 kg	Verbrauch 100 kg	Verbrauch Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
1899	40000	63740	6363	97377	0,176
1900	51000	77027	2241	125786	0,224
1901	50000	95261	2746	142515	0,250
1902	48000	112865	1262	159603	0,276
1903	44000	140812	3348	181464	0,309
1904	120000	151750	9346	262404	0,442
1905	80000	173000	7089	245911	0,408
1906		228190	5450		
1907					

Die hier angegebenen Zahlen weichen von den später korrigierten Zahlen der amtlichen Statistik des Deutschen Reiches mehrfach ab.

Nach der Statistik des Deutschen Reiches, N. F. 1905, Bd. 173, II, S. 67 und 94 wurden folgende Mengen Cyankalium und Calciumcarbid ein und ausgeführt:

Jahr	Cyankalium Einfuhr 100 kg	Cyankalium Einfuhr 1000 M.	Cyankalium Ausfuhr 100 kg	Cyankalium Ausfuhr 1000 M.	Calciumcarbid Einfuhr 100 kg	Calciumcarbid Einfuhr 1000 M.	Calciumcarbid Ausfuhr 100 kg	Calciumcarbid Ausfuhr 1000 M.
1899	—	—	—	—	63740	—	6363	—
1900	16	3	13382	2609	77071	2058	2309	64
1901	20	3	20888	3655	95340	2145	2746	63
1902	28	5	32573	5537	115671	2834	3565	93
1903	29	4	20172	2824	142187	3327	4838	105
1904	22	3	32901	4277	151750	3111	9346	206
1905	28	4	40049	5206	173000	3720	7089	163
1906	30	4	50490	7411	228190	5000	5450	142
1907								

Die Hauptausfuhrmenge von Cyankalium ging nach den Vereinigten Staaten und nach Südafrika. Von dem eingeführten Calciumcarbid kam ungefähr die Hälfte aus der Schweiz.

Großbritannien führte nach den Annual Statements of the Trade of the United Kingdom folgende Mengen Cyankalium und Calciumcarbid ein und aus. Die Ausfuhr ging hauptsächlich nach den Kolonien.

Jahr	Calciumcarbid			
	Einfuhr		Ausfuhr	
	Cwts	£	Cwts	£
1899	5 175	5 137	—	—
1900	18 885	15 801	97	189
1901	9 612	8 359	23	16
1902	13 464	10 350	222	243
1903	62 169	50 973	208	323
1904	70 686	49 688	171	226
1905	129 156	81 066	542	750
1906	128 532	79 224	775	605
1907				

England erzeugt nach H. Ost (Zeitschr. angew. Chem. 1906, S. 611) jährlich mindestens 4000 t Cyankalium, wovon der größte Teil nach Transvaal geht.

Die Ausfuhr von Calciumcarbid umfaßt bis 1902 den „General-export". Außer den 222 Cwts. wurden noch 58 Cwts. von in England selbst hergestelltem Calciumcarbid ausgeführt. Die folgenden Zahlen bedeuten Ausfuhr von in England fabriziertem Calciumcarbid. Im Jahre 1906 wurden außerdem noch 2129 Cwts. Calciumcarbid im Werte von 1781 £ St. wiederausgeführt.

Die Produktion Englands an Calciumcarbid wurde 1904 auf 1000 t geschätzt. Demnach stellte sich der Verbrauch in jenem Jahre auf 4526 t oder auf 0,105 kg auf den Kopf der Bevölkerung.

Frankreich führte nach dem Tableau général du Commerce de la France folgende Mengen Cyankalium (und Cyannatrium, Prussiate de potasse et de soude) und Calciumcarbid ein und aus:

Jahr	Cyankalium und Cyannatrium			
	Einfuhr		Ausfuhr	
	100 kg	1000 Frcs.	100 kg	1000 Frcs.
1900	561	93	6 457	1 065
1901	1 343	197	6 151	904
1902	1 195	176	5 270	775
1903	574	72	4 354	544
1904	212	24	7 620	876
1905	157	20	11 105	1 388
1906				
1907				

Nach Krull (Zeitschr. angew. Chem. 1905, 756) erzeugte Frankreich im Jahre 1904 etwa 15 000 t Calciumcarbid und verbrauchte etwa 14000 t oder 0,358 kg auf den Kopf der Bevölkerung.

Nach R. T. Skinner (Elektr. World **46**, 131) besaß Frankreich im Jahre 1905 im ganzen 11 Fabriken, welche 40000 t Calciumcarbid im Jahr erzeugen könnten. Die tatsächliche Produktion betrug jedoch nur 18000 t. Chem. Ind. **1906**, 470.

Frankreich führte 1906 nach der Schweiz 1604 Decitonnen Calciumcarbid aus, und empfing aus der Schweiz 828 Decitonnen. (Chem. Ind. **1907**, 322.)

Die Schweiz empfing nach dem Tableau général du commerce de la France folgende Mengen von Cyankalium (und Cyannatrium) von der französischen Grenze her:

Cyankalium und Cyannatrium:

Jahr	Ausfuhr aus Frankreich		Durchfuhr durch Frankreich	
	kg	Frcs.	kg	Frcs.
1900	29229	—	41546	68550
1901	36713	—	30540	44894
1902	24360	—	35716	52503
1903	0	0	18149	22686
1904	0	0	3831	4406
1905	0	0	2351	3939
1906				
1907				

Außerdem empfing die Schweiz eine kleine Menge Cyankalium aus Deutschland. Aus der Schweizer Statistik ist die Handelsbewegung in Cyankalium vor 1906 nicht zu erkennen. Dagegen führt sie das Calciumcarbid an.

Nach der Statistik des Warenverkehrs der Schweiz mit dem Auslande führte die Schweiz folgende Mengen Calciumcarbid ein und aus: [1])

Calciumcarbid.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	100 kg	1000 Frcs.	100 kg	1000 Frcs.
1900				
1901				
1902				1718
1903				1975
1904	290	7	85477	2125
1905	501	12	107743	2779
1906	2219	53	144384	3747
1907				

Die Ausfuhr von Calciumcarbid aus der Schweiz ging zu etwa $^7/_8$ nach Deutschland. Nach der Deutschen Statistik war die Handelsbewegung folgende:

[1]) Chem. Ind. **1907**, 14 und 322. Im Jahre 1906 führte die Schweiz 569,6 t Cyansalze (= 478000 Frcs.) ein, und 2,1 t (= 2000 Frcs.) aus.

Calciumcarbid.

Jahr	Ausfuhr aus Deutschland nach der Schweiz		Einfuhr Deutschlands aus der Schweiz	
	100 kg	1000 M.	100 kg	1000 M.
1900	390	11	23 445	626
1901	1 016	23	37 888	852
1902	368	10	51 220	1 255
1903	218	5	59 184	1 385
1904	129	3	70 267	1 440
1905	1 522	35	96 268	2 070
1906	716	17	148 754	3 259
1907				

In Österreich-Ungarn erscheint das Calciumcarbid in der Statistik erst seit 1901. In der Statistik des auswärtigen Handels des österreichisch-ungarischen Zollgebietes ist keine Einfuhr angegeben. Dagegen wurde ausgeführt:

Jahr	Ausfuhr von Calciumcarbid	
	100 kg	1000 Kronen
1901	40 979	656
1902	45 521	683
1903	50 911	662
1904	42 330	508
1905	46 255	555
1906		
1907		

Die Produktion Österreichs an Calciumcarbid wurde 1904 auf 3000 t geschätzt. Ebenso hoch der Verbrauch oder auf 0,064 kg auf den Kopf der Bevölkerung Österreich-Ungarns. Wahrscheinlich war die Produktion aber erheblich größer, etwa 7000—8000 t.

Italien zeigte folgende Handelsbewegung in Calciumcarbid (Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 1703):

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	100 kg	Lire	100 kg	Lire
1904	0	0	43 645	
1905	6 883		89 548	
1906				
1907				

Die Produktion Italiens an Calciumcarbid wurde 1904 auf 22000 t geschätzt; der Verbrauch auf 17000 t oder auf 0,511 kg auf den Kopf der Bevölkerung. Nach der Chem. Ind. 1907, 504 erzeugte Italien im Jahre 1905 etwa 27500 t Calciumcarbid im Werte von 6 Millionen Lire. Danach verbraucht Italien unter allen Ländern verhältnismäßig die größte Menge Carbid.

Spanien führte nach der Estadistica general del Comercio exterior de España folgende Mengen Calciumcarbid (Carburo de calcio) ein:

Einfuhr von Calciumcarbid.

Jahr	kg	Pesetas
1900	12846	9634
1901	2221	1666
1902	1729	1297
1903	15628	11721
1904	21216	15912
1905	1303	977
1906		
1907		

Die Statistik beginnt mit 1900. Ausfuhr ist nicht besonders angegeben.

Die Produktion Spaniens an Calciumcarbid wurde 1904 auf 5000 t geschätzt. Der Verbrauch stellte sich demnach auf etwa 7000 t oder auf 0,363 kg auf den Kopf der Bevölkerung.

Dänemark führte nach Danmarks Vareindførsel og -Udførsel folgende Mengen Calciumcarbid ein und aus (die Statistik beginnt erst mit dem Jahre 1902):

Calciumcarbid.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	dz.	Kronen	dz.	Kronen
1902	1294706		665000	
1903	1236086		349486	
1904	1448000		688600	
1905	1920000		638300	
1906				
1907				

Cyankalium ist in der Statistik meist besonders aufgeführt.

Norwegen führte nach Norges officielle Statistik folgende Mengen Calciumcarbid ein und aus. Die Statistik über Calciumcarbid begann erst im April 1899. Unter „Einfuhr" ist seit 1903 auch Siliciumcarbid verstanden, von dem, wie es scheint, sehr rasch anwachsende Mengen eingeführt werden. Die Ausfuhr ist fast ausschließlich norwegisches Erzeugnis.

Calciumcarbid.

Jahr	Einfuhr		Ausfuhr	
	kg	Kronen	kg	Kronen
1899	9 501	2 900	1 667 220	450 200
1900	35 091	8 400	1 738 037	365 400
1901	23 335	5 400	2 251 800	517 900
1902	27 589	5 500	3 681 070	736 200
1903	3 022	600	5 060 790	1 012 100
1904	77 962	14 000	5 281 220	949 800
1905	527 634	95 000	8 846 410	1 597 100
1906				
1907				

Cyanalkalien sind nicht besonders aufgeführt. In den angegebenen Ausführungen sind kleine Mengen Calciumcarbid fremder Herkunft enthalten, nämlich im Jahre 1900: 11 607 kg; 1904: 23 000 kg; 1905: 525 980 kg. Die übrigen Mengen sind inländisches Erzeugnis.

Die Produktion Norwegens an Calciumcarbid wurde 1904 auf 5000 t geschätzt, der Verbrauch auf nur 500 t oder auf 0,216 kg auf den Kopf der Bevölkerung.

Schweden führte nach Sveriges officiela Statistik folgende Mengen Cyankalium ein: Eine Ausfuhr ist bis 1905 nicht angegeben.

Jahr	Einfuhr von Cyankalium	
	kg	Kronor
1895	1 457	4 371
1896	2 122	6 366
1897	2 922	8 766
1898	2 604	6 510
1899	2 313	5 783
1900	2 127	5 318
1901	2 658	6 645
1902	2 950	7 375
1903	3 294	8 235
1904	3 237	8 093
1905	3 437	8 593
1906		
1907		

Die Handelsbewegung im Calciumcarbid ist nicht angegeben. Die Produktion Schwedens an Calciumcarbid wurde 1904 auf 6000 t geschätzt, der Verbrauch auf etwa 1000 t oder auf 0,200 kg auf den Kopf der Bevölkerung.

Rumänien führte nach dem Commerce extérieur de la Roumanie folgende Mengen Cyankalium ein: 1901: 89 kg; 1902: 916 kg; 1903: 709 kg; 1904: 5352 kg; 1905: 334 kg im Werte von 1002 Leï. Ausfuhr ist nicht angegeben.

Die Vereinigten Staaten führten nach The foreign Commerce and Navigation of the United States folgende Mengen Cyankalium und Cyannatrium zollpflichtig ein:

Jahr	Cyankalium				Cyannatrium	
	Einfuhr		Darin aus Deutschland		Einfuhr	
	lbs	Dollar	100 kg	1000 M.	lbs	Dollar
1899	1 102 780	253 613	—	—		
1900	2 064 974	444 703	6 265	1 222		
1901			11 699	2 047		
1902			12 202	2 074		
1903			9 991	1 399		
1904			6 634	863		
1905	1 624 372	260 208	9 402	1 222		
1906	2 108 770	321 867			1 768 162	118 153
1907						

Die Produktion der Vereinigten Staaten und Kanadas an Calciumcarbid wurde 1904 auf 18000 t geschätzt; der Verbrauch auf 16 5000 t oder auf 0,200 kg auf den Kopf der Bevölkerung.

Der Kalkstickstoff ist noch in keiner Handelsstatistik erschienen.

Krull schätzte 1905 die Gesamtproduktion von Calciumcarbid auf der Erde auf 88000 t, und den Verbrauch auf 86000 t im Jahre. Er nahm dabei folgende Verteilung an:

Calciumcarbid 1904	Produktion t	Verbrauch	
		t	Auf den Kopf d. Bevölkerung kg
Deutschland und Schweiz	12 000	18 000	0,286
Österreich(-Ungarn)	3 000	3 000	0,064
Spanien	5 000	5 000	0,259
Nordamerika und Kanada	18 000	16 500	0,200
Italien	22 000	17 000	0,511
Norwegen	5 000	500	0,216
Frankreich	15 000	14 000	0,358
England	1 000	3 000	0,070
Südamerika	1 000	2 500	—
Schweden	6 000	1 000	0,200
Australien	—	2 000	—
Belgien und Holland	—	1 000	0,080
Ägypten, Indien, Tonkin	—	1 000	—
Andere Länder	—	1 500	—
m ganzen	88 000	86 000	0,056

Von den 66 vorhandenen Carbidfabriken kamen 16 auf Deutschland und die Schweiz, 8 auf Österreich, 2 auf Spanien, 11 auf Nordamerika und Kanada, 5 auf Italien, 8 auf Schweden und Norwegen, 14 auf Frankreich und je 1 auf Argentinien und England.

Bemerkungen zur Statistik. Wer die Statistiken aller Länder zu einem bestimmten Zwecke durchzuarbeiten hat, dem fällt die Vielgestaltigkeit in der Behandlung verhältnismäßig einfacher Vorgänge als überaus erschwerend auf. Theoretisch sollte die Ausfuhrmenge einer bestimmten Ware aus einem Lande A nach einem Lande B übereinstimmen mit der Einfuhrmenge dieser Ware in das Land B aus dem Lande A. Das ist aber fast niemals der Fall, weil die Einteilung im Lande B eine andere ist, als im Lande A. Wenn das Land A einen Unterschied macht zwischen roher und gereinigter Ware, und das Land B beide Sorten wegen ihrer geringen Menge unterschiedslos zusammenwirft, so kann jeder Leser das leicht verstehen; wenn aber im Lande B Unterschiede gemacht werden, ob die Ware zum Verbrauch im Inlande bestimmt ist, oder ob sie in den freien Verkehr übergehen soll, so schüttelt der Praktiker den Kopf. Denn wenn der Käufer im Lande B die Ware auch als zu eigenem Verbrauch einführt, so wird er sie doch, wenn sich ihm eine günstige Gelegenheit bietet, an andere weiter verkaufen. Damit aber geht sie in den freien Verkehr über. Andererseits kann er aus dem freien Verkehr für den eigenen Verbrauch kaufen. Wozu also diese Unterscheidung z. B. in der holländischen Statistik? Es gibt noch viele andere Dinge, die auf einem internationalen Kongreß für Handelsstatistik besprochen werden könnten, um die Handelsstatistiken aller Länder von vielem überflüssigen Ballast zu befreien, und größere Gleichmäßigkeit anzustreben. Das Ideal würde sein, alle Ware, die über die Landesgrenze nach einem Ort im Inlande eingeht, als Einfuhr, und alle Ware, die über die Landesgrenze hinausgeht, als Ausfuhr zu buchen. Der Durchgangsverkehr würde nur solche Waren umfassen, die zwar über die Landesgrenze eingehen, aber ihren Bestimmungsort außerhalb der Landesgrenze haben. Sehr zweckmäßig wäre es jedoch, auch den Durchgangsverkehr in Einfuhr und Ausfuhr aufzulösen, und die ganze Zollgebarung vom Warenverkehr getrennt zur Darstellung zu bringen.

Es ist ein unglücklicher alter Zopf, daß man die Handelsstatistik nur als Mittel betrachtet, um die Zolleinnahmen nachzuweisen, wie z. B. in Spanien.

In den Waren kann die Spezialisierung nie zu weit gehen. Es sollte keine Zusammenfassung ungleicher Waren aus zolltechnischen oder statistischen Gründen mehr stattfinden, wie z. B. sämtlicher Düngstoffe in der spanischen Statistik seit 1900. Dagegen könnte man an Spezialisierung gewisser gleichnamiger Waren aus rein zolltechnischen oder zollstatistischen Gründen in der Handelsstatistik sparen, wenn sie wirtschaftlich bedeutungslos sind.

Der Güteraustausch ist für das Wirtschaftsleben eines Volkes sehr viel wichtiger, als die jeweiligen Zolleinnahmen.

In diesem Sinne eine Vereinfachung und Übereinstimmung, und zugleich einen höheren Grad der Vollkommenheit herbeizuführen, wäre eine schöne Aufgabe für den Internationalen Kongreß für Handelsstatistik.

Aber wenn auch der Kaufmann Werte erzeugt, indem er Güter aus Gegenden, wo sie im Überfluß vorhanden sind, an Stellen bringt, wo sie gebraucht werden, so hängt doch das dauernde kulturelle Gedeihen eines Volkes stets von seiner Güterproduktion ab, d. h. von der Urerzeugung von materiellen Werten durch Arbeit.

Die Produktionsstatistik wäre daher für die Darstellung des Wirtschaftslebens der Völker ganz außerordentlich viel wichtiger, als die

Handelsstatistik. Wir haben an Produktionsstatistik nur anführen können diejenige des Natronsalpeters in Chile, des Kalisalpeters in Ostindien und des Ammoniumsulfats in England. Für alle übrigen Länder sind nur private Schätzungen vorhanden.

Auf die Handelsstatistik wird so viel Fleiß und so viel tüchtige Arbeit verwendet, daß auch für die Bewältigung der Aufgaben der Produktionsstatistik genügend geschulte Kräfte vorhanden sind. Wichtiger als die Einwirkungen der Meereswellen auf die Küsten mit großem Fleiß zu registrieren wäre es, das Weltmeer der Produktion selbst zu studieren!

Die Produktions- und Handelsstatistik sollten zu einer selbständigen Disziplin ausgebildet werden, um die Statistik des Verbrauchs zu schaffen. Dies ist ein Ziel von außerordentlich viel größerer wirtschaftlicher und kultureller Wichtigkeit, als der Nachweis der Zollgebarung.

Salpeter aus Ammoniak.

Vorläufer. Im Gegensatz zu den früher erwähnten Vorschlägen (Seite 43, 204, 206), Chilesalpeter als Rohmaterial für die Fabrikation von Ammoniak zu benutzen, die wir als technisch und wirtschaftlich falsch bezeichneten, erscheint es als technisch und wirtschaftlich richtig, das Ammoniak zu Salpetersäure zu oxydieren, wenn dies billig genug geschehen kann. Denn der Stickstoff hat in seiner höchsten Oxydationsstufe in Form von Salpetersäure oder von Nitraten im allgemeinen einen höheren Wert als der Ammoniakstickstoff. Die absichtliche Reduktion des Nitratstickstoffs zu dem minderwertigen Ammoniakstickstoff könnte nur an solchen Orten zulässig sein, an denen das Ammoniak einen Seltenheitswert besitzt, während für das Nitrat keine Verwendung vorhanden ist. Solche Orte sind mir aber nicht bekannt. Es ist zwar vorgekommen, daß der Ammoniakstickstoff eine Zeitlang einen höheren Preis besaß, als der Nitratstickstoff. Das war aber nur ein durch falsche Spekulation hervorgerufener Krankheitszustand, auf den man keine gesunde Industrie gründen kann. Dagegen wird die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak zu analytischen Zwecken in den besten Methoden benutzt, die wir überhaupt zur Bestimmung des Nitratstickstoffs besitzen. Es sei dieserhalb an die Methoden von Sievert-Harcourt, Schmidt, Dewarda und Ulsch erinnert, die wir schon früher erwähnt haben (z. B. auch Chem. Ind. **1893**, 86; **1894**, 198).

Die frühesten Beobachtungen über direkte Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure verdanken wir F. Kuhlmann (Liebig's Ann. Chem. Pharm. 1839, **29**, 272; 1841, **39**, 319; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1849). Er fand, daß ein Gemenge aus Ammoniak und Luft Salpetersäure und Untersalpetersäure liefert, wenn man es durch ein Rohr leitet, in welchem sich Platinschwamm befindet, der auf etwa 308° C erhitzt ist. Ebenso wirken fein verteiltes Kupfer und Nickel.

Weith (Berich. chem. Ges. 1874, 7, 1481 u. 1745) führte Ammoniak durch Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd in Ammoniumnitrit über.

Dieses Verfahren wurde später in anderer Form durch Siemens & Halske, DRP. 85 103 v. 3. Aug. 1894, ausgeführt. Sie ozonisierten den Sauerstoff der Luft durch dunkle elektrische Entladungen, fügten Ammoniakgas zu und erhielten Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat. Chem. Ind. **1896**, 186 u. 387; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1845; Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 211.

Warren leitete 1891 Ammoniakgas mit Sauerstoff oder Luft gemischt über dunkelrotglühenden platinierten Asbest. Er erhielt dabei reich-

liche Mengen Ammoniumnitrit in Form von dicken weißen Nebeln. Chem. News 1891, **63**, 290; Pharm. J. Trans. **53**, 798; Chem. Centralbl. **1894** (1), 853.

Marston, Engl. Pat. 19074 v. 1900, schlug ein ähnliches Verfahren vor, um nitrose Verbindungen zu erhalten. Er leitete Luft und Wasserstoff oder Luft und gasförmige oder andere Verbindungen von Stickstoff oder Wasserstoff — offenbar hat er Ammoniak im Sinne — durch Röhren oder Retorten, die auf hohe Temperaturen erhitzte oxydierbare Substanzen enthalten, wie z. B. glühendes Kupfer. Journ. Soc. Chem. Ind. **1901**, 1209; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1849.

W. Krull hat nachgewiesen, daß Ammoniak in feuchter Luft durch Einwirkung von Ozon in salpetersaures Ammoniak übergeht (vgl. schon Seite 11 und 106).

Die zahlreichen biologischen Verfahrungsweisen, um Ammoniak in Salpetersäure überzuführen, haben wir bereits im Abschnitt über Stickstoffdüngung angeführt, z. B. die Arbeiten von Müntz und Lainé über die Wirksamkeit des Torfs, Compt. rend. 141 u. 142, u. a. Bredemann hat sie in der „Umschau" **1906**, 834 geschildert.

Ostwald's Verfahren. Herr Geheimer Rat Professor Dr. Wilhelm Ostwald in Großbothen bei Leipzig hat die physiko-chemischen Vorgänge bei der Katalyse und die Bedingungen ihrer Wirksamkeit genauer untersucht, und danach sein Verfahren zur Überführung des Ammoniaks in Salpetersäure ausgearbeitet. Er erlangte darauf das Franz. Pat. 317544; das Schweizer Pat. 25881 und das Engl. Pat. 698 v. J. 1902. Das DRP. konnte wegen der angeführten früheren Veröffentlichungen nicht erteilt werden. Ein DRP. könnte sich nur auf einen zweckmäßigen Apparat zur Ausführung des Verfahrens erstrecken. (Chem.-Ztg. 1903, **27**, 457; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1719; **1905**, 1849; Chem. Ind. **1908**, 92).

Ostwald ermittelte in Gemeinschaft mit Dr. Eberhard Brauer die Bedingungen, unter denen Kontaktsubstanzen wie Platin, Iridium, Rhodium oder Palladium, oder gewisse Metalloxyde wie Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Eisenoxyd, Silberoxyd, Nickeloxyd, Cobaltoxyd, Kupferoxyd, die besten Wirkungen ergeben. Bei Verwendung von Platinmohr oder Platinschwamm hatte er erhebliche Verluste durch Abspaltung von inertem Stickstoff. Die besten Wirkungen zeigte kompaktes Metall mit rauher oder aufgelockerter Oberfläche, namentlich zum Teil mit Platinschwamm bedecktes Platin.

Der von Ostwald benutzte Apparat bestand aus zwei ineinander geschobenen Röhren. Die äußere Röhre war mit einem Ansatz versehen, durch welchen das Gemisch aus Ammoniak und Luft aus einem Gasbehälter einströmte. Die innere Röhre enthielt eine Schicht der katalytisch wirksamen Substanz. Sie war mit einer Leitung zur Fortführung der Gase nach der Kondensationskammer für die entstehende Säure verbunden.

Nach Versuchen in größerem Maßstabe an der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg bei Potsdam ließen sich $^3/_4$ des angewendeten Ammoniaks in Salpetersäure überführen. Ostwald erstrebt jedoch nur eine Überführung der Hälfte des Ammoniaks in Salpetersäure, um diese mit der anderen Hälfte zu Ammoniumnitrat zu vereinigen.

Das Ammoniumnitrat enthält 35 Proz. Stickstoff, wovon die eine Hälfte Ammoniakstickstoff und die andere Hälfte Nitratstickstoff ist, so daß es — wenn es billig genug herzustellen wäre — das denkbar beste

Stickstoffdüngmittel sein würde. Man ersparte durch ein solches Verfahren die Kosten für Schwefelsäure und könnte eine gewisse Menge Stickstoff für dieselben Frachtkosten im Verhältnis von 21 : 35 weiter hinausschicken.

Ostwald hat sein Verfahren — jedoch ohne auf die Einzelheiten der Fabrikation einzugehen — in der Berg- und Hüttenmännischen Rundschau, Kattowitz, v. 20. Dezember 1906 beschrieben. Ein Bericht darüber findet sich auch in der Vossischen Zeitung vom 25. Dezember 1906.

Da bei zu lange dauernder, oder bei zu energischer Wirkung der katalytischen Substanz (wie Platinschwamm oder Platinmohr) aus Ammoniak die Endprodukte der Zersetzung: Stickstoff und Wasserdampf erhalten werden, so kam es darauf an, durch Steigerung der Geschwindigkeit des Gasstromes die Zeit der Einwirkung der katalytischen Substanz zu verkürzen, und außerdem eine katalytische Substanz von entsprechend mäßiger Wirkung zu finden, um die Möglichkeit zu schaffen, die Übergangs- oder Zwischenprodukte, nämlich die nitrosen Verbindungen, abzufangen.

Um diese Bedingungen herauszufinden, wurde bei jeder Versuchsreihe die Geschwindigkeit des Gasstromes so lange gesteigert, bis die austretenden Gase noch unzersetztes Ammoniak aufwiesen. Dadurch wurde die obere Geschwindigkeitsgrenze festgestellt.

Gleichzeitig ergab sich, daß blankes Platinblech vorteilhafter ist, als Schwamm oder Mohr, weil es weniger energisch wirkt. Das blanke Platinblech erfuhr nach längerem Gebrauch eine Veränderung. Durch Auflockerung seiner Oberfläche erlangte es ganz von selbst diejenige Beschaffenheit, welche für die Ausbeute an nitrosen Verbindungen am ergiebigsten ist.[1])

Auf diese Weise konnten Ostwald und Brauer in einer Versuchsanlage täglich einige Hundert Kilogramm Salpetersäure darstellen. Von dem angewendeten Ammoniak wurden durchschnittlich 85 Proz. in Salpetersäure übergeführt. Die übrigen 15 Proz. gingen wahrscheinlich als Stickstoff verloren. Man kann daraus entnehmen, daß die Geschwindigkeit des Gasstromes noch nicht ganz groß genug gewählt war, oder daß die katalytische Schicht noch zu lang war.

Jedenfalls geht die katalytische Verbrennung von Ammoniak mit so außerordentlich großer Geschwindigkeit von statten, daß nur erstaunlich kleine Apparate oder nur eine ganz dünne Schicht des katalytischen Materials erforderlich ist, um sehr beträchtliche Mengen Ammoniak in Salpetersäure überzuführen. Die Einzelheiten des Verfahrens werden geheim gehalten, da es in Deutschland keinen Patentschutz genießt.

Die ersten industriellen Anlagen zur Ausbeutung des Verfahrens sind an folgenden Stellen im Entstehen begriffen: In der Kokerei der Zeche Lothringen bei Bochum, wo das Ammoniak des dortigen Gaswassers auf Salpetersäure verarbeitet werden soll, und in der Gesellschaft für Erbauung von Hüttenwerksanlagen in Düsseldorf in Verbindung mit der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Aktiengesellschaft in Berlin. Nach der Chem. Ind. 1908, 92, ist das Ostwaldsche Verfahren in den Vormals Erzherzoglich Friedrichschen Werken in Österreichisch-Schlesien in Betrieb. Nach einer Privatnachricht soll die erste größere Fabrik in Gerthe bei Bochum im Februar 1908 in Betrieb kommen. Über die techniche Einrichtung dieser Anlagen sind aber noch keine Veröffentlichungen erschienen.

[1]) Diese Erscheinung bietet einen interessanten Fingerzeig zur Beurteilung der molekularen Vorgänge bei katalytischen Processen. Es findet offenbar ein Gasaustausch innerhalb der Wirkungssphäre der Moleküle statt.

Weitere Versuche. Die Arbeiten von Ostwald und Brauer regten auch andere Erfinder an, sich mit der Frage der Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure zu beschäftigen.

Friedrich Bayer & Co., Farbenfabriken in Elberfeld, DRP. 168272 v. 20. Febr. 1903: Franz. Pat. 335229 v. 27. Aug. 1903; Chem.-Ztg. 1904, **29**, 531; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1941, beschreiben ein Verfahren, welches etwas an das Verfahren von Marston von 1900 oder auch an die Verfahrungsweisen von Deacon, Cl. Winkler oder das Manheimer Kontaktverfahren erinnert. Sie leiten ein Gemisch aus Ammoniakgas mit einem Überschuß an Sauerstoff oder Luft bei Temperaturen zwischen 600 und 750° C über Oxyde der Schwermetalle, wie z. B. Eisenoxyd (Pyritabbrände) oder Kupferoxyd. Man arbeitet zweckmäßig mit Gasen, die 4—5 Vol.-Proz. NH_3 enthalten. Bei Temperaturen über 650° C wird das Ammoniak des erwähnten Gemisches nicht in Salpetersäure, sondern fast ausschließlich in salpetrige Säure übergeführt. Letztere wird nach dem Abkühlen der Gase in alkalischen Absorptionsmitteln aufgefangen. (Chem. Ind. **1908**, 92.)

C. Stuart-Bailey, Engl. Pat. 19189 v. 22 Sept. 1905, ändert das Verfahren etwas ab: Ammoniak wird zu Ammoniumnitrat oder zu Salpetersäure oxydiert. Die Gase werden mit elektrolytischem Ätznatron behandelt. Das ausgetriebene Ammoniak geht wieder in den Prozeß zurück. Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 157; Chem. Ind. **1908**, 92.

R. Kempf studierte die Bildung von Salpetersäure aus Ammoniumsulfat. Ber. d. d. chem. Ges. 1905, **38**, 3966; Chem. Ind. **1908**, 91.

Nordyske & Marmon Comp. DRP. 189472 v. 16. Januar 1906 (12i); Engl. Pat. 1204 v. 16. Januar 1906; Franz. Pat. 362434, — beschreibt eine Vorrichtung zur katalytischen Erzeugung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus Ammoniak und Luft. Ein Gemisch aus Ammoniakgas und Luft wird über einen Katalysator (aus Platin) innerhalb einer gewundenen Röhre, oder einfach durch ein glühendes Platinrohr geleitet. Die Reaktion wird durch Erhitzen eingeleitet, und geht dann ohne weitere Wärmezufuhr vor sich. Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 625; Chem. Ind. **1907**, 595; **1908**, 92; Zeitschr. angew. Chem. **1908**, 797.

Fausto Sestini (vgl. S. 145) schüttelte reines Wasser, in welchem gallertartiges Eisenhydroxyd verteilt war, mit ammoniakhaltiger Luft, und fand, daß Ammoniak vom Eisenhydroxyd aufgenommen, katalytisch oxydiert und in salpetrige Säure übergeführt wird. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1380; **1905**, 823.

Traube und Biltz gewannen Nitrite und Nitrate durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd. Ber. chem. Ges. 1904, **37**, 3130; 1905, **38**, 828; 1906, **39**, 166; Arbeiten Pharm. Inst. 1906, **3**, 3; Zentralbl. Agrik.-Chem. 1906, **35**, 653; Chem. Ind. **1908**, 91.

Pohl fand, daß Ammoniak durch stille elektrische Entladungen unter gleichzeitiger Bildung von Ozon zersetzt wird. Er beschrieb seine Versuchsanordnung; die Lichterscheinungen im Ozonrohr bei verschiedenen Versuchsbedingungen; die Zersetzung des Ammoniaks und die Ozonisierung des Sauerstoffs. Ann. d. Phys. 1906, **21**, 879.

Klaudy untersuchte die technische Überführung nitroser Gase in Salpetersäure oder Nitrate. Chem.-Ztg. 1906, **30**, 522.

Erich Müller und Fritz Spitzer schilderten die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks und ihre Abhängigkeit von Anodenmaterial. Auch das Medium, in welchem die Anode steht, ist mitbestimmend. Nur wenn es alkalisch ist, entstehen Nitrit und Nitrat. Die Anode selbst wirkt

als katalytische Substanz. Zeitschr. Elektrochem. 1905, 11, 917; Ber. d. d. chem. Ges. 1905, **38**, 778 u. 1188; 1906, **39**, 1336; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1105; Chem. Ind. **1908**, 91.

Otto Schmidt und R. Böcker haben die Bedingungen, unter welchen die katalytische Verbrennung des Ammoniaks zu Salpetersäure stattfindet, untersucht. Nach dem Ostwald'schen Verfahren konnten sie 75 bis über 80 Proz. des angewandten Ammoniaks in nitrose Verbindungen überführen. Diese bestanden zu 80—90 Proz. aus N_2O_3, der Rest aus Salpetersäure. Ber. chem. Ges. 1906, **39**, 1366; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 283; Chem. Ind. **1908**, 92.

In einer großen Fabrik im Westen Deutschlands ist ein Verfahren in Vorbereitung, in welchem platinierte Porzellankugeln als katalytische Substanz zur Oxydation des Ammoniaks benutzt werden.

W. Ostwald veröffentlichte eine theoretische Studie über Katalysatoren (Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 2113). Es wäre sehr zu wünschen, daß diese interessanten Untersuchungen vervollständigt würden durch die Mittel, welche die mathematische Behandlung der galvanischen Vorgänge bietet, die z. B. Gustav Quincke bereits vor etwa 38 Jahren in Berlin vorgetragen hat.

Besprechung. In dem Abschnitt über Stickstoffdüngung hat Verfasser versucht, die Nitrifikationsvorgänge zu schildern, welche an der Erdoberfläche in der Luft, im Wasser und im Erdboden stattfinden. Man darf annehmen, daß diese Vorgänge sich abgespielt haben, seit der Wasserdampf sich zu Wasser verdichtete, und seit organisches Leben auf der Erde entstand, d. h. seit ungezählten Millionen Jahren. Man darf schließen, daß sie auch weiter stattfinden werden, solange organisches Leben an der Erdoberfläche möglich sein wird, und vielleicht noch etwas länger — soweit elektrische Entladungen das Agens bilden.

Die natürlichen Vorgänge können auf künstliche Weise nachgeahmt und beschleunigt werden. Wir haben die wichtigste Literatur darüber bereits angeführt. Eine populäre, aber darum nicht minder wertvolle Zusammenstellung findet sich in der „Umschau" **1906**, S. 760, 834 u. 1006.

Die Nitrifikation kann entweder vom Ammoniak, einem der Endprodukte des Zerfalls organischer Körper, oder vom Stickstoff direkt ausgehen. Aber auch hierbei schlägt man gern den Umweg über Ammoniak ein, selbst wenn man die direkte Nitrierung bereits begonnen hat.

So beschreiben die Westdeutschen Thomas-Phosphatwerke, DRP. 157287 v. 1901; Engl. Pat. 2200 v. 1903; Amer. Pat. 776543, ein Verfahren zur Darstellung von Ammoniak auf synthetischem Wege. Sie leiten ein Gemisch aus Stickstoffoxyd und Wasserstoff mit Luft über Platinschwamm und lassen gleichzeitig dunkle elektrische Entladungen darauf einwirken. Man kann dazu auch Dowson-Gas benutzen. Wenn die Gase zu heiß werden, bildet sich Ammoniumformiat; man muß sie daher abkühlen. Wie dieses Verfahren zur direkten Erzeugung von Ammoniumnitrat durchgeführt werden könnte, ist nicht gesagt. Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 285. Zusatz DRP. 179300 vgl. Chem. Ind. **1908**, 123.

Gunnar E. Cassel, DRP. 175480 v. 2. Sept. 1904 (12k); Schwed. Pat. 18229; Franz. Pat. 346066; Amer. Pat. 830299, beschreibt ein Verfahren zur Überführung des bei der Behandlung von Luft mit elektrischen Entladungen entstehenden Gasgemisches in Ammoniak. Das Gas wird direkt in Alkalilösung geleitet. Die dadurch erhaltene Nitritlösung wird elektroly-

siert. An der Kathode entweicht Ammoniak. Der an der Anode entweichende Sauerstoff wird zur Anreicherung der Luft für die elektrische Behandlung verwandt. Der Nitritlösung wird zweckmäßig etwas Bleinitrat zugesetzt, um die Elektrolyse glatter zu gestalten. Auch hierbei scheint das Endziel des Verfahrens die Darstellung von Ammoniumnitrit oder Ammoniumnitrat zu sein. Chem. Ind. **1906**, 555; **1908**, 123; Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 284; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 761.

Über die wirtschaftlichen Erfolge dieser beiden Verfahrungsweisen sind noch keine Angaben bekannt geworden. Beide Verfahrungsweisen leiden an dem Übelstande, daß sie mit viel zu teuerem Ammoniak arbeiten. Es gibt sehr viele andere Quellen, welche das Ammoniak auf sehr viel billigere Weise liefern, als diese beiden Verfahrungsweisen. Folglich müßten diese die Überführung in Nitrat ganz unverhältnismäßig billig bewirken, um ihr Produkt zu annehmbarem Preise an den Markt zu bringen. Aber auch hierzu fehlt jeder Anhalt.

Dagegen glauben Frank und Caro (Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 838) durch ihren Kalkstickstoff eine so billige Ammoniakquelle geschaffen zu haben, daß sie dessen Überführung in Nitrat zu einem wirtschaftlichen Erfolge gestalten können. Wir stehen damit am Anfang einer hoch interessanten neuen Industrie, die sich kein geringeres Ziel gesteckt hat, als uns von Chile unabhängig zu machen. Unser Tribut an Chile, der im Jahre 1906 auf 120 Millionen Mark gestiegen war (vgl. S. 59), könnte dann im Deutschen Reiche selbst nutzenbringend verwendet werden.

Ottomar Thiele hat in einer besonderen kleinen Schrift: „Die moderne Salpeterfrage und ihre voraussichtliche Lösung" Tübingen 1904, das Ostwald'sche Verfahren in wenig glücklicher Weise besprochen. Chem. Ind. **1904**, 175, 267.

Ernsthafter ist die Besprechung von Otto Schmidt und R. Böcker (Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1366; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 283) aufzufassen. Während Thiele dem Ostwald'schen Verfahren durch übertriebenen Optimismus geschadet hat, gehen Schmidt und Böcker in ihrer pessimistischen Beurteilung vielleicht zu weit. Sie halten das Ostwald'sche Verfahren bei den heutigen Preisen von Ammoniak und Salpeter nicht für rentabel. Dabei ist aber das Ostwald'sche Verfahren jetzt erst in der Ausbildung begriffen; man kann also noch nicht wissen, wie es sich gestalten wird. Sicher ist, daß Napoléon I. während der Kontinentalsperre, als ihm das Schießpulver knapp wurde, gern jeden Preis für ein Verfahren gezahlt hätte, durch welches er sich Salpeter hätte verschaffen können. Ähnliche Bedingungen können z. B. eintreten, wenn die chilenische Salpeterausfuhr abnimmt oder gar aufhört.

Einstweilen kommt es darauf an, das Ammoniak billig zu beschaffen. Ostwald selbst und die Fabriken, welche sein Verfahren aufgenommen haben, verarbeiten das Ammoniak in seiner gegenwärtig billigsten Form: nämlich als Gaswasser aus Kokereien. Ob Frank und Caro imstande sein werden, mittels ihres Kalkstickstoffs das Ammoniak ebenso billig oder noch billiger zu liefern, hängt von Umständen ab, die wir heute noch nicht übersehen können. Solange Steinkohle reichlich vorhanden ist, und der Koks einen genügend hohen Preis behält, kann man die Kosten der Verkokung im wesentlichen auf den Koks schreiben, so daß man das Gaswasser nahezu kostenlos erhält. Die Rheinischen Kohlenbecken: nämlich das Ruhrbecken, welches sich nach Westen zu unter dem Rhein fortsetzt, wo der Abbau kaum erst begonnen hat, und das Saarbecken können den Bedarf noch während mehrerer Jahrhunderte decken; die

oberschlesischen Steinkohlenschätze aber sind so reich, daß sie kaum in tausend Jahren erschöpft sein werden.

Diese Industriebezirke sind die geeigneten Orte, um die neuen synthetischen Verfahrungsweisen technisch auszuarbeiten.

Das Ostwald'sche Verfahren kann möglicherweise an Ort und Stelle zu einem wirtschaftlichen Erfolge geführt werden. Man braucht nicht in der Richtung zu verharren, in welcher sich die bisherigen Versuche bewegten. Man kann sich die Erfahrungen des Deacon'schen Prozesses zunutze machen: Um große Gasmengen zu verarbeiten, muß man große Querschnitte wählen. Da die gewünschte Wirkung der katalytischen Substanz sich in Bruchteilen einer Sekunde vollzieht, so muß man dem großen Querschnitt eine ganz dünne Schicht des katalytischen Materials gegenüberstellen — genau wie im Deacon'schen Prozeß — so daß die Gase nur während eines Bruchteils einer Sekunde mit der katalytischen Substanz in Berührung bleiben. Bei solcher Anordnung kann man den Katalysator nicht gut direkt erhitzen, sondern muß die Gase vorher erhitzen, damit sie dem Katalysator die erforderliche Wärme zuführen — genau wie im Deacon-Prozeß. Selbstverständlich müßte man zuerst ermitteln, ob ein Ammoniakgas mit 4—6 Vol.-Proz. NH_3 sich auf Rotglut erhitzen läßt, ohne daß merkliche Mengen Ammoniak zerstört werden. Sollte dies der Fall sein, trotzdem die Erhitzung vielleicht nur im Anfange erforderlich wäre, so müßte man sich mit einer kleineren Wand des katalytischen Materials begnügen. Solche könnte man z. B. in einen Schleusenkasten stellen, wie ihn Verfasser in seinem Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Stuttgart 1893, Seite 116 aus einer französischen Fabrik abgebildet hat. Einen solchen Schleusenkasten könnte man unbedenklich in einen Ofen legen und von außen erhitzen. Auf diese Weise könnte ein industriell und wirtschaftlich erfolgreiches Verfahren geschaffen werden. Durch dessen weitere Ausgestaltung könnte man in den Industriebezirken Erfahrungen über die Fabrikation von Salpeter aus Ammoniak sammeln. Will man diese Erfahrungen auch auf Ammoniak aus anderen Quellen als aus Steinkohlen anwenden, so muß man diejenigen Orte aufsuchen, wo diese neuen Ammoniakquellen billig fließen.

Aus diesen Erwägungen wird die Fabrikation von Salpeter nach dem Ostwald'schen Verfahren, wenn dazu Ammoniak aus Kalkstickstoff verwendet werden soll, an solche Orte verwiesen, wo Wasserkraft billig nutzbar gemacht werden kann. Da solche Orte in der Regel keine Steinkohle in der Nähe haben, und daher von den Wohltaten industrieller Entwicklung bisher ausgeschlossen waren, so bieten diese neuen Verfahrungsweisen ein willkommenes Mittel, um Industrie in Gegenden zu tragen, die bisher in beschaulicher Abgeschlossenheit ihrer Wohltaten nicht teilhaftig werden konnten.

Schmidt und Böcker halten das Verfahren von Friedrich Bayer & Co. 1903 für aussichtsreicher als dasjenige von Ostwald; aber sie kennen weder die hier geschilderten Entwicklungsmöglichkeiten des letzteren, noch die des ersteren Verfahrens. Jedes Urteil erscheint jetzt noch als verfrüht: Man muß erst die Ergebnisse der unablässig fortgesetzten Arbeiten abwarten. Inzwischen kann die Industrie sich freuen, daß sie zwei aussichtsvolle Verfahrungsweisen für die Fabrikation von Salpeter aus Ammoniak besitzt.

Aber hiermit sind die Möglichkeiten der neuesten industriellen Bewegung zur Nutzbarmachung des Stickstoffs noch keineswegs erschöpft.

Um Salpeter zu fabrizieren, kann man auch noch billigere und reich-

lichere Stickstoffquellen benutzen als das Ammoniak, nämlich den Stickstoff der Atmosphäre.

Literatur über Reduktion nitroser Verbindungen zu Ammoniak.

Berzelius, 1830 und 1847. Vgl. Seite 179.

Crane und Jullion, 1848. Siehe Seite 273.

Müller und Geisenberger, 1879. Schon auf Seite 43 und 188 erwähnt.

H. Baudoin und Escarpit, 1890. Vgl. Seite 43 und 204.

G. Fouler, 1890, 1893 und 1894. Vgl. Seite 43, 204 und 206.

Carl Kellner, 1893. Vgl. Seite 43 u. 206. J. Brock, 1895. Vgl. Seite 43 u. 207.

Görlich und Wichmann, 1895. Vgl. Seite 207 oder 208.

Westdeutsche Thomas-Phosphatwerke, 1901 und 1903. Seite 215 und 307.

W. H. Easton, Über elektrolytische Reduktion der Salpetersäure aus Metallnitraten zu Ammoniak. Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 25, 1042; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 302.

Gunnar E. Cassel, 1904. Auf Seite 220 und 307 erwähnt.

Turrentine, Über elektrolytische Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak. Journ. of Phys. Chem. 10, 715.

E. Müller und Fr. Spitzer reduzierten Nitrate in alkalischer Lösung elektrolytisch zu Ammoniak (zwischen Kupferelektroden). (Vgl. Seite 223.) Zeitschr. Elektrochem. 1905, 11, 509; Chem. Ind. 1908, 94. A. Gorianoff, 1906. Siehe Seite 225.

O. Angelucci konnte durch Überleiten eines Gemisches aus Acetylen und Stickoxyd über auf 800° C erhitzten Platinschwamm und darauffolgende rasche Abkühlung des Gasgemenges auf 100° C reichliche Mengen von Ammoniumcarbonat erhalten. (Vgl. Seite 225.) Gaz. chim. ital. 36, II, 517; Chem. Ind. 1908, 127.

Kraus und Gesellschaft für Stickstoffdünger, Engl. Pat. 9407 v. 6. Febr. 1907: Herstellung von Ammoniak aus Stickstoffverbindungen.

H. E. Patten und A. Robinson, Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak. Trans. Amer. Electrochem. Soc. New York 17. Okt. 1907; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 748.

Alle analytische Methoden zur Ermittelung des Nitratgehalts, die auf Reduktion der Nitrate zu Ammoniak beruhen. Nachweise auf Seite 31, 33, 115, 130, 204 und 288.

Beobachtungen und Untersuchungen über die biologischen Reduktionen von Nitraten zu Ammoniaksalzen. Nachweise in den Abschnitten über Ammoniumnitrat, Nitrite und Stickstoffdüngung.

Literatur über Oxydation des Ammoniaks zu nitrosen Verbindungen.

Schilderungen biologischer und anderer Oxydationsvorgänge sind in den Abschnitten über Ammoniumnitrat, Nitrite und Stickstoffdüngung nachgewiesen.

F. Kuhlmann, 1839 und 1841. Auf Seite 179 und 303 erwähnt.

Weith, 1874. Auf Seite 128 und 303 angeführt.

Warren, 1891. Siehe Seite 128 und 303.

Siemens & Halske, 1894. Vgl. Seite 133. Marston, 1900. Vgl. Seite 304.

Krull, angeführt auf Seite 11, 106 und 304.

Westdeutsche Thomas-Phosphatwerke, 1901. Vgl. Seite 215 und 307.

Wilhelm Ostwald, 1902. Siehe Seite 304.

Friedrich Bayer & Co., 1903. Seite 306.

Fausto Sestini, 1904. Vgl. Seite 145 und 306.

Traube und Biltz, 1904. Siehe Seite 219 und 306.

Gunnar E. Cassel, 1904. Siehe Seite 220 und 307.

C. Stuart-Bailey, 1905. Seite 306.

Traube, Elektrolytische Oxydation des Ammoniaks. Ber. chem. Ges. 1905, 38, 828.

Erich Müller und Fritz Spiter, 1905. Siehe Seite 223 und 306.

R. Kempf, 1905. Vgl. Seite 306.

R. Kempf, Oxydation des Ammoniaks durch Alkalipersulfat in alkalischer Lösung. Ber. chem. Ges. 1905, 38, 3972; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 759.

Nordyske & Marmon Comp., 1906. Siehe Seite 306.

Blau und Wallis, Oxydation von Ammoniakderivaten durch Übermangansäure. Liebigs Ann. 1906, 345, 261. Pohl, 1906; auf Seite 306 angeführt.

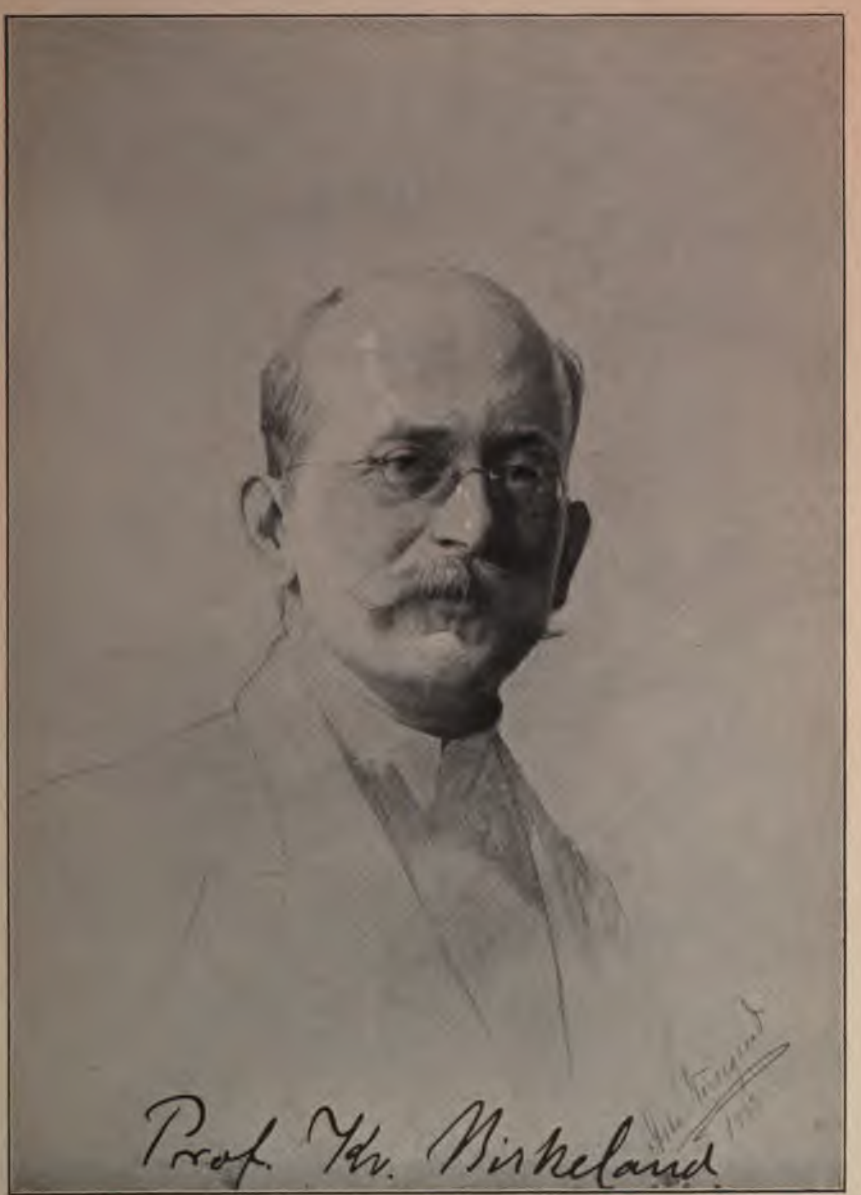
Klaudy, 1906. Vgl. Seite 306. H. Kaserer, Über Oxydation des Ammoniaks durch Stickstoffbakterien. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1681.

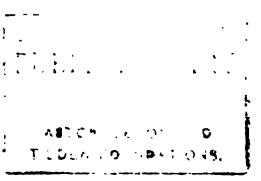
Otto Schmidt und R. Böcker, 1906. Vgl. Seite 307.

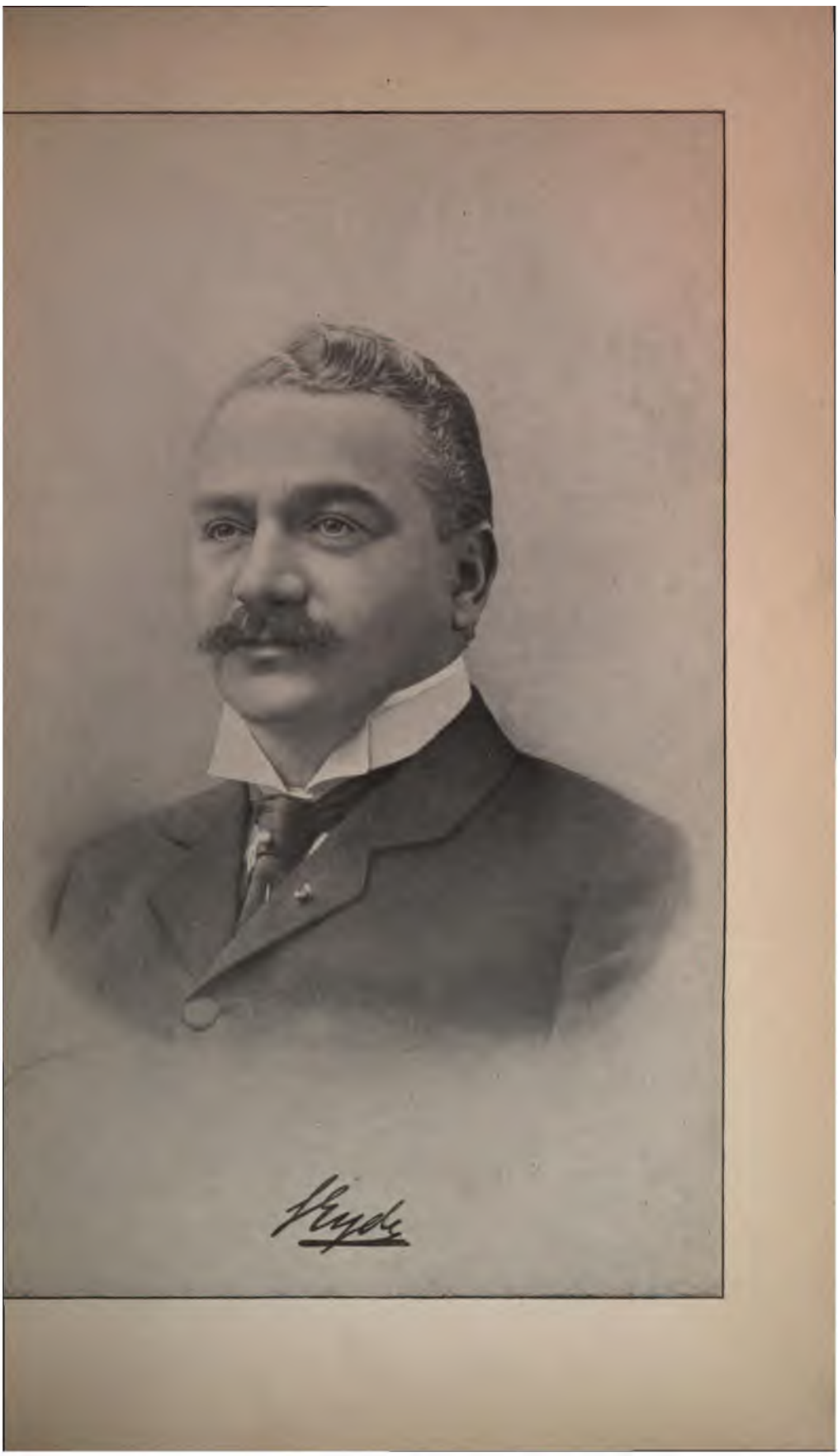
Besson und Rosset, Verbindung von Stickstofftetroxyd oder NO_2 mit Ammoniak zu Ammonnitrat, unter Umständen explosionsartig. Compt. rend. 142, 633; Chem. Ind. 1908, 92.

Wilhelm Ostwald, 1907. Siehe Seite 307.

Griesheim-Elektron, Engl. Pat. 13954 v. 1907, veröffentlicht 16. April 1908: Herstellung katalytischer Platinkörper für die Erzeugung von Salpetersäure aus Ammoniak.


Prof. Th. Birkeland





THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.

Salpeter aus Luft.

Geschichtliches. Wie Märchen aus einem fernen Wunderlande muten uns jetzt die Berichte von Joseph Priestley, Richard Kirwan, James Watt und anderen aus dem Ende des 18. Jahrhunderts an. Umsonst verkündete Lavoisier, der erste moderne Chemiker: Es gibt kein Phlogiston! Die phlogistische Theorie ist nichts als ein Phantasiegebilde! — Die Fachgelehrten der „natürlichen Philosophie" jener Zeit glaubten ihm nicht. Sie phlogisticierten und dephlogisticierten weiter, statt zu messen und zu wägen. In dieser trüben Atmosphäre hat Henry Cavendish im Sommer 1781 seine ersten Versuche angestellt, um den Stickstoff der atmosphärischen Luft zu oxydieren.

Cavendish beobachtete, daß Wasserstoffgas, welches man damals noch für reines Phlogiston hielt, beim Verbrennen in überschüssiger Luft salpetersäurehaltiges Wasser liefert. Er veröffentlichte diese Beobachtung aber erst 1784.[1]) Seine Beobachtung erregte Aufsehen und wurde von anderen Gelehrten nachgeprüft (Priestley, Scheele, Lavoisier, J. Watt, R. Kirwan).

Aber Cavendish ging schon 1785 um einen Schritt weiter. Er sperrte atmosphärische Luft in einer gebogenen Glasröhre zwischen zwei Wassersäulen ab und ließ die Funken einer Elektrisiermaschine hindurchschlagen. Dabei zeigte sich, daß das durch Lackmus blau gefärbte Wasser in den Schenkeln sich rötete, und daß das Volumen der eingeschlossenen Luft sich verringerte.

Dieselbe Beobachtung machte auch Lavoisier, der einige Zahlenangaben über die von ihm beobachtete Volumenverminderung mitteilte. Genauere Untersuchungen darüber verdanken wir erst R. Bunsen 1857.

Während J. Priestley noch 1788 an der nebelhaften phlogistischen Theorie festhielt, bewiesen Cavendish und Gilpin, daß sie beim Verbrennen von Wasserstoffgas in Luft durch den elektrischen Funken tatsächlich Salpetersäure erhielten. Diese Versuche wurden durch Kolbe 1846 und 1861, und durch A. W. v. Hofmann 1870 bestätigt. Salvadori ermittelte 1901 das beste Mischungsverhältnis, um die größte Ausbeute an Salpetersäure zu erhalten.

Zehn Jahre später kam Louis Odier, 1798, auf den Gedanken, daß die Bildung der Salpetersäure aus dem Stickstoff der Luft mittels des elektrischen Funkens eine Verbrennungserscheinung sei, die man auch

[1]) Genauere Nachweise in dem hier beigefügten Literaturverzeichnis.

ohne Anwendung von Elektrizität erreichen könne, wenn man Luft mit überschüssigem Sauerstoffgas stark genug erhitzt.

Die gewöhnliche Erhitzung von außen her schien aber doch nicht genügend zu sein. Für die innere Erhitzung boten sich zwei Mittel: Elektrizität und Explosion.

Die Wirkung der Elektrizität in Form von offenen Funken war bereits bekannt, die Wirkung eines glühenden Leiters aber noch nicht.

Sir Humphry Davy brachte 1800 einen Platindraht durch den galvanischen Strom zum Glühen und fand, daß die darüber geleitete Luft Stickstoffoxyd enthielt. Daß dabei auch die katalytischen Eigenschaften des Platins mitwirken, wußte man damals noch nicht.

Gay-Lussac zeigte 1848, daß Stickoxyd sich in ein Gemisch aus Stickstoff und Stickstoffdioxyd umwandelt, wenn es lange genug in Berührung mit Platindraht geglüht wird. Er hat damit die lange Reihe der katalytischen Versuche eröffnet, die zu wichtigen industriellen Verfahrungsweisen geführt haben (Hurter-Deacon-Prozeß, das Kontaktverfahren zur Fabrikation von Schwefelsäure, Ostwalds Verfahren zur Fabrikation von Salpeter aus Ammoniak).

Das andere Mittel, um Gasgemische von innen stark zu erhitzen, nämlich durch Entzündung explosibler Gemische, ist durch Robert Bunsen 1857 in mustergültiger Weise angewendet worden. Er benutzte elektrolytisches Knallgas, welches er mit Luft gemischt verpuffte. Wenn er 100 Volumina atmosphärische Luft mit nur 13,45 Vol. Knallgas vermischte, so gelang die Verbrennung noch nicht. Bei größeren Beimischungen von Knallgas verblieben nach der Verbrennung und Kondensation, auf dieselben Normalien berechnet, folgende Gasreste:

100 Volumina Luft mit Volumen Knallgas	hinterließen Volume Gasrest:
26,26	100,02
34,66	100,15
43,72	100,07
51,12	99,98
64,31	99,90
78,76	99,43
97,84	96,92
226,04	88,56

Hieraus ist zu ersehen, daß erst wenn 100 Vol. Luft mit mehr als 64 Vol. Knallgas vermischt zur Explosion gebracht werden, der Stickstoff der atmosphärischen Luft beginnt, an der Verbrennung teilzunehmen. Aber der Vorgang ist ziemlich kompliziert. Offenbar bildet sich zuerst Stickoxyd, welches durch Zwischenstufen in Salpetersäure übergeht. Letztere aber wirkt auf das Quecksilber des Eudiometers ein und bildet salpetersaures Quecksilberoxydul und Stickoxyd. Der Gehalt des Gasrestes und des kondensierten Wassers an Stickoxyd und daraus entstandenen höheren nitrosen Verbindungen kann also primären oder sekundären Ursprungs sein.

Nachdem Berthelot schon seit 1880 das Wärmespiel bei diesen Vorgängen untersucht hatte, beschäftigten sich namentlich Veith 1889 und Hempel 1890 mit ihnen. Berthelots Untersuchungen von 1900

und Salvadoris von 1900 und 1901 veranlaßten F. Häußer, nachdem er 1905 und 1906 zwei Vorträge darüber gehalten hatte, ein industrielles Verfahren zur Erzeugung von Salpetersäure darauf zu gründen, 1906 und 1907. Dasselbe Ziel verfolgte auch Oskar Bender 1906 und die Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft 1907.

Robert Bunsen hatte 1857 — wie alle seine Vorgänger — noch mit den spärlichen Funken einer Elektrisiermaschine oder der Leydener Flasche gearbeitet. Dadurch waren die Versuche auf den kleinen Maßstab des Eudiometers beschränkt geblieben. Aber schon ein Jahr später wurde für die Anwendung des offenen elektrischen Funkens ein sehr viel weiteres Feld gefunden:

Böttger war 1858 der erste, welcher die rasch aufeinander folgenden Funken eines Ruhmkorffschen Induktionsapparats zur Oxydation des Stickstoffs der atmosphärischen Luft benutzte. Von hier bis zum beständig leuchtenden Lichtbogen war kein sehr großer Schritt. Aber die industrielle Anwendung des elektrischen Lichtbogens wurde erst möglich durch die Erfindung der dynamoelektrischen Maschinen.

Mit der Entdeckung Plückers von 1861, daß die elektrische Funkenbahn sich unter dem Einfluß eines magnetischen Kraftfeldes scheibenartig ausbreitet, waren alle Elemente gefunden, um die heutige Industrie aufzubauen, Salpeter aus Luft darzustellen.

Die bisher angeführten wissenschaftlichen Untersuchungen sind aus reinem Forschungstriebe entsprungen. Einer späteren Zeit blieb es vorbehalten, aus ihnen praktischen Nutzen zu ziehen.

Theoretisches. In den letzten Jahren sind viele wichtige Arbeiten über die Vorgänge bei der Oxydation des Stickstoffs erschienen, die in das Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie gehören. Ihre Ergebnisse sind in dem Werke von Donath und Frenzel 1907 so ausführlich und erschöpfend zusammengestellt worden, daß wir hier auf eine Wiederholung verzichten können. In der beigefügten Literatur sind diese Arbeiten möglichst vollständig angeführt worden, so daß der Leser mit leichter Mühe diejenigen Stellen finden kann, an welchen irgend eine spezielle Frage ausführlich behandelt worden ist.

Die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs zu Salpetersäure sind trotz vieler wertvoller Erkenntnisse noch nicht genügend aufgeklärt; namentlich sind die Theorien der verschiedenen Verfahrungsweisen noch nicht durchgearbeitet. Die Praxis geht hier der Theorie voran. Man vgl. A. Neuburger in der Zeitschr. f. angew. Chem. **1905**, 1850.

Wir werden die theoretischen Ergebnisse bei der Schilderung der technischen Verfahrungsweisen nur gelegentlich erwähnen, wenn sie praktische Wirkungen erklären, oder für die Ausbildung der praktischen Verfahrungsweisen wichtig geworden sind.

Entwicklungsgang der Industrie. Wir folgen hier hauptsächlich den Schilderungen von Albert Neuburger in der Zeitschr. f. angew. Chem. **1905**, 1843; **1906**, 977 und der Zeitschr. f. Elektrochem. 1907.

Der erste Versuch zur industriellen Ausbeutung des Böttgerschen Verfahrens von 1858 wurde merkwürdigerweise durch eine Dame, Madame Lefèbvre in Paris 1859 gemacht. Madame Lefèbvre nahm das Engl. Pat. 1045 v. 26. April 1859 auf ein Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure mittels Induktionsfunken, und ihre Anwendung zur Darstellung von künstlichen Nitraten und Nitriten. Da Madame Le-

fèbvre dazu einen in England ansässigen Vertreter brauchte, so ist es möglich, daß der unter dem Namen von Newton 1859 bekannt gewordene Apparat mit dem ihrigen identisch ist. Von praktischen Erfolgen ist nichts bekannt geworden. Offenbar dauert der Induktionsfunke viel zu kurze Zeit, um eine technisch brauchbare Ausbeute zu liefern. Deshalb versuchte A. Perrot 1861, die Funkenstrecke zu verlängern; und Meißner 1863, die dunkle elektrische Entladung zu benutzen. Diese Ideen sind seitdem mannigfach ausgestaltet worden. Von der Entdeckung Plückers 1861, daß die elektrische Flamme in einem Magnetfelde sich scheibenartig ausbreitet, machte man zunächst keinen Gebrauch.

George Prim in Mons erlangte das DRP. 20722 v. 15. März 1882 auf ein Verfahren zur Herstellung salpetriger Dämpfe vermittels der Elektrizität aus der atmosphärischen Luft. Er benutzte die Funken eines Ruhmkorffschen Induktionsapparats und gleichzeitig die dunkle elektrische Entladung zweier Kondensatorplatten. Als Quelle der elektrischen Energie diente eine dynamoelektrische Maschine. Über den wirtschaftlichen Erfolg ist nichts bekannt geworden. Wahrscheinlich war die Ausbeute zu gering.

Siemens & Halske griffen in ihrem DRP. 85 103 v. 3. Aug. 1894 zur Anwendung der dunklen Entladung allein. Diese aber bewirkt hauptsächlich die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon, und dadurch kann sie mittelbar auch zur Erzeugung von Salpetersäure dienen. Nennenswerte Mengen davon sind aber nach diesem Verfahren nicht gewonnen worden. Dagegen ist das Verfahren in späteren Patenten zur industriellen Darstellung von Ozon ausgebildet worden.

A. Naville und Ch. E. Guye näherten sich in ihrem DRP. 88 320 v. 16. Juli 1895 bereits den modernen Einrichtungen zur Gewinnung von Salpeter aus Luft. Sie benutzten die Funken eines Induktoriums zwischen Kohlenelektroden und sorgten dafür, daß das gebildete Stickoxyd so rasch wie möglich aus dem Bereich der Funkenstrecken entfernt wurde. Der Apparat ist an den in der beigefügten Literatur angegebenen Stellen und vielen anderen abgebildet.

Bonna, le Royer und van Berchem ließen in ihrem DRP. 93 592 von 1896 den elektrischen Lichtbogen an einer spiralförmig gewundenen Elektrode fortschreiten, um die Berührungsdauer mit den Gasen zu verlängern, wie es schon A. Perrot 1861 angestrebt hatte. Sie waren die ersten, welche den beständigen Lichtbogen statt des Funkens benutzten. Wenn er abriß, wurde er wieder hergestellt.

Mac Dougall und Howles benutzten ebenfalls den Lichtbogen, und zwar hochgespannter Wechselströme, aber erst drei Jahre später, 1899.

Um diese Zeit griffen David Salomon und Lehmann 1898 auf die Entdeckung Plückers von 1861 zurück, indem sie die scheibenartige Ausbreitung der elektrischen Flamme im magnetischen Felde beschrieben. Die technische Benutzung dieser Erscheinung gelang aber erst Birkeland und Eyde 1903.

Inzwischen hatte sich aus den Untersuchungen von Naville und Guye 1895, Lord Rayleigh 1897, F. v. Lepel 1897 und Berthelot 1899 ergeben; daß es wichtig sei, das gebildete Stickoxyd so rasch wie möglich aus dem Bereich der elektrischen Einwirkung zu entfernen. Hierzu schlugen die Gebrüder Siemens in mehreren Patentschriften aus den Jahren 1899—1902 geeignete Absorptionsmittel für die nitrosen Dämpfe vor.

Das Verfahren von MacDougall und Howles von 1899 war noch

sehr unvollkommen. Sie erlitten sehr große Spannungsverluste in den Leitungen und auch chemische Verluste durch Rückbildung von Stickoxyd am äußeren Saum der Flamme, da sie die Gase nicht rasch genug fortschafften. Das Verfahren ist in der Journalliteratur und auch von Donath und Frenzel 1907 ausführlich besprochen worden.

Mit dem Beginn des 20. Jahrhunderts gewann die Stickstoffindustrie leistungsfähige Formen. Das erste Jahr des neuen Jahrhunderts, nämlich das Jahr 1900, war noch dem Studium des bisher Erreichten, und neuen Versuchen in Europa und Amerika gewidmet.

Die Versuche von Bradley und Lovejoy in Amerika waren so vielversprechend, daß sie die Atmospheric Products Comp. bilden konnten, welche die Ausbeutung ihres Verfahrens seit 1901 an den Niagarafällen übernahm. Mit diesem Jahre setzte eine derartige Hochflut von Erfindungen und Patenten ein, daß es schwierig wird, bei ihrer Besprechung die zeitliche Reihenfolge einzuhalten.

Die ersten Apparate von C. S. Bradley und R. Lovejoy, mit denen die Atmospheric Products Comp. 1901 an die Öffentlichkeit trat, wurden schon 1902 verbessert. Man benutzte eine Vielheit von Lichtbögen zwischen Platinelektroden, von denen bei Anwendung von Gleichstrom die Elektroden des einen Pols feststanden, während die Elektroden des anderen Pols mit 500 Umdrehungen in der Minute an ihnen vorbeigeführt wurden. Um jeden Lichtbogen möglichst lang auszuziehen, benutzte man einen Gleichstrom von 10000 bis 15000 Volt und nur 1 bis $^1/_{1000}$ Ampère. Der Apparat hatte so viele Elektrodenspitzen, daß in der Minute 414000 Lichtbögen entstanden und abrissen. Die Zahl der gleichzeitig brennenden Lichtbögen wurde auf 250—300 geschätzt. Um die Ausbeute zu erhöhen, arbeitete man unter erhöhtem Druck und mischte der Luft noch Sauerstoff oder sogar auch Wasserstoffgas zu, um die Verbrennung von Knallgas herbeizuführen. Trotzdem war die Ausbeute an Stickstoffdioxyd zu gering. Die Gesellschaft hat ihr Verfahren im Sommer 1904 als unrentabel eingestellt (Donath und Frenzel 1907, S. 107).

Umsonst schlug D. R. Lovejoy 1906 noch eine Verbesserung vor. Denn mittlerweile hatten Birkeland und Eyde ihr Verfahren ausgearbeitet, welches demjenigen von Bradley und Lovejoy so unbedingt überlegen ist, daß letzterem gar keine Aussicht blieb, den Wettbewerb erfolgreich zu bestehen.

Aber trotzdem gebührt der Atmospheric Products Comp. das Verdienst, den bis dahin größten Versuch mit einer Million Dollars gemacht zu haben, Salpeter aus Luft zu gewinnen. Ihre Erfahrungen sind nicht verloren. Alle Fachzeitschriften und viele andere brachten Abbildungen und Beschreibungen ihrer Apparate, ihres Verfahrens und ihrer Ergebnisse, und wirkten dadurch befruchtend und anregend für viele neue Erfindungen.

H. Pauling und die Westdeutschen Thomas-Phosphatwerke begannen seit 1901 eine lange Reihe interessanter Patente zu nehmen. Seit 1902 schloß sich G. Pauling, seit 1904 auch A. Pauling an. Die technischen und wirtschaftlichen Erfolge müssen aber noch erst abgewartet werden.

v. Kowalski und T. Moscicki gründeten 1902 das Initiativkomitee für die Herstellung von stickstoffhaltigen Produkten in Freiburg in der Schweiz. Die Erfinder benutzten Flammenbogen hochgespannter Wechselströme von 50000 Volt, 0,05 Ampère und

5000—10000 Polwechseln in der Sekunde. Sie erhielten 43 g Salpetersäure pro Kilowattstunde. Durch Zumischung von Sauerstoff konnten sie den Ertrag bedeutend steigern. Aber trotz vieler Verbesserungen, die aus der Patentliteratur ersichtlich sind, scheint der Wettbewerb mit dem Verfahren von Birkeland und Eyde aussichtslos zu sein.

Schneller und Koeleman beschäftigten sich 1903 wiederum mit der dunklen elektrischen Entladung, aber in anderer Weise als Siemens & Halske seit 1894. In den Patentschriften, welche von der Anwendung der dunklen elektrischen Entladung handeln, scheint man der Frage noch keine Beachtung geschenkt zu haben, ob auch die Entladungsbüschel in einem magnetischen Kraftfelde sich scheibenartig ausbreiten. Sollte dies der Fall sein, so könnte man das Ozon billiger als bisher darstellen, und zur Abkürzung der Kondensation der nitrosen Dämpfe benutzen.

Während den bisher erwähnten industriellen Versuchen, Salpeter aus Luft zu fabrizieren, so interessant sie auch im einzelnen sind, wirtschaftlicher Erfolg nicht beschieden war, beginnt mit dem Jahre 1903 die Norwegische Salpeterindustrie. Denn im Anfang dieses Jahres haben Birkeland und Eyde die Grundlagen der synthetischen Salpeterindustrie geschaffen.

Die Norwegische Salpeterindustrie. Die politischen Vorgänge, welche zur Trennung Norwegens von Schweden führten, erregten und erschütterten die norwegische Volksseele und spornten sie zu höchsten Leistungen an. Als Symptom des nationalen Aufschwungs können die Erfindungen von Birkeland und Eyde gelten. Sie bedeuten eine Morgengabe an das junge Königreich.

Kristian Birkeland und S. Eyde in Christiania, deren Bildnisse diesen Teil des Buches schmücken, begannen ihre Versuche Anfang 1903 mit einem kleinen Laboratoriumsofen für 3 Pferdestärken (Zeitschr. angew. Chem. 1906, 38). Da diese Versuche die Möglichkeit einer Fabrikation ergaben, so richtete schon im selben Jahre die Norwegische elektrochemische Aktiengesellschaft eine etwas größere Versuchsfabrik zu Frognerkilen bei Christiania ein. Man benutzte dort Öfen für 10—[illegible] Pferdestärken. Diese Versuche stellten sich als so günstig heraus, daß man die Anlage zu vergrößern suchte. Aber das Elektrizitätswerk von Christiania, welches bisher die elektrische Energie geliefert hatte, konnte nicht mehr als höchstens 25 Pferdestärken abgeben. Auch eine etwas größere Versuchsfabrik in Ankerlökken bei Christiania genügte bald den Ansprüchen nicht mehr. Deshalb wurden 1903 fast gleichzeitig eine Versuchsstation am Vassmoen bei Arendal mit 1200 verfügbaren Pferdestärken und eine große Fabrik bei Notodden in Telemarken erbaut, die 1905 in Betrieb kam.

Mit dem Entstehen dieser großen industriellen Anlagen wurde es nötig, das Verfahren patentrechtlich zu schützen. Deshalb begannen Birkeland und Eyde und die von ihnen ins Leben gerufenen Gesellschaften seit 1903 jene Sturmflut von Patenten herauszunehmen, welche die Aufmerksamkeit der ganzen industriellen Welt auf das neue Verfahren lenkten. Norwegen, welches so lange abseits der chemischen Industrie gestanden hatte, war dadurch plötzlich in den Mittelpunkt des Interesses gerückt.

Folgende Tafel nach Birkeland und Eyde 1905 zeigt die Entwicklung dieser Industrie:

Datum	Bezeichnung der Anlage	Pferdestärken	Zahl der Angestellten
1903	Laboratoriumsofen in Christiania	3	—
Juli 1903	Frognerkilen bei Christiania . .	25	4
Oktober 1903	Ankerlökken bei Christiania . .	150	14
September 1904	Vasmoen bei Arendal	1 000	26
Mai 1905	Notodden in Telemarken . . .	2 500	39
1907	Svaelgfos in Telemarken . . .	40 000	150
Um 1910	Rjukanfos	140 000	—

Fig. 30.

Versuchsfabrik Ankerlökken bei Christiania.

Die erste wirkliche Fabrikanlage in Ankerlökken bei Christiania hat nur wenige Jahre bestanden. Die beigefügte Abbildung, Fig. 30, zeigt die Fabrik kurze Zeit vor ihrem Abbruch.[1]) Einige Ansichten aus dem Inneren der Fabrik werden wir später beibringen.

[1]) Diese und die folgenden Abbildungen sind dem Vortrage von Otto N. Witt,

Um eine neue große Fabrik nicht mit den vielen Fragen und Untersuchungen zu belasten, die beim Aufsuchen der zweckmäßigsten Konstruktionen auftreten und zu deren Prüfung nötig werden, wurde seit 1903 eine besondere Versuchsstation zu Vasmoen bei Arendal eingerichtet, welche im September 1904 in Betrieb kam. Die beistehende Ansicht, Fig. 31, läßt die beneidenswerte Lage der Fabrik erkennen.

Fig. 31.

Versuchsstation Vasmoen bei Arendal.

Diese Anlage dient lediglich der wissenschaftlichen Durchforschung des neuen Verfahrens und aller dabei auftretenden Fragen. Hier wurden die verschiedenen Formen des elektrischen Ofens auf ihre Zweckmäßigkeit geprüft. Mit solchem Rüstzeug ausgestattet, konnte die große Salpeterfabrik bei Notodden in Telemarken mit vollem Vertrauen auf Erfolg gebaut werden. Sie kam im Mai 1905 in Betrieb. Beistehend, Fig. 32, eine Ansicht der Fabrik.

Chem. Ind. 1905, 699—707 entnommen, der auch als besondere Schrift in der Weidmannschen Buchhandlung in Berlin SW. 68 erschienen ist.

Das Städtchen Notodden liegt im Hitterdal [1]) an der Stelle, wo die Wasserläufe der höherliegenden Umgebung sich zu einem See erweitern. Dieser langgestreckte See hat einen schiffbaren Abfluß nach dem Skien-Fjord, so daß Notodden durch einen Wasserweg mit dem Meere in Verbindung steht.

Fig. 32.

Salpeterfabrik Notodden.

Die Salpeterfabrik bezieht ihren Kraftbedarf aus dem Tin-Elf, welcher dicht bei Notodden den Tinfos bildet. Von den 20000 PS dieses Wasserfalls wurden im Mai 1905 nur erst $^1/_8$ zur Fabrikation von Salpetersäure nutzbar gemacht (2500 PS).

Vier Kilometer weiter oberhalb aber bildet der Tin-Elf einen viel größeren Wasserfall, den Svälgfos, welcher 30000 PS liefert. Seit Mai 1906 ist dort eine neue Fabrik eingerichtet worden, welche die gesamte Wasserkraft des Svälgfos in den Dienst der Salpeterindustrie zieht.

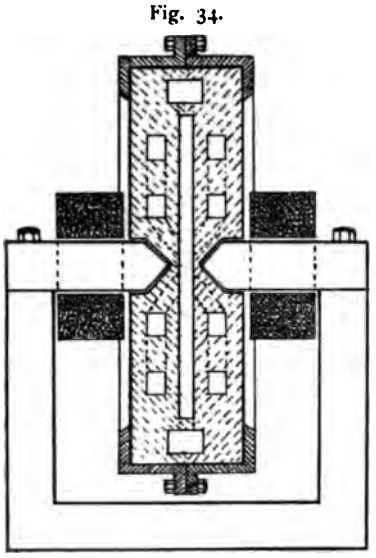
Das Verfahren von Birkeland und Eyde gründet sich auf die Ausbreitung des elektrischen Lichtfadens zu einer leuchtenden Flammenscheibe im magnetischen Kraftfelde. (Man vgl. Plücker 1861 und Salomon-Lehmann 1898.) Während der elektrische Funke nur außerordentlich kurze Zeit dauert, und der elektrische Lichtfaden selbst bei mehrfachen Funkenbahnen nur sehr geringe Ausdehnung besitzt, so daß immer nur wenige Luftteilchen mit ihm in Berührung kommen können, bietet die Flammenscheibe die Möglichkeit, große Luftmengen durch den Bereich elektrischer Einwirkung zu treiben.

Das magnetische Kraftfeld, welches die zerblasende Wirkung auf den Lichtfaden ausübt, liegt in einer Ebene, welche zur Verbindungslinie der

[1]) Wir folgen hier und auch später noch mehrfach der Schilderung von Otto N. Witt v. 25. Nov. 1905.

beiden Magnetpole ungefähr in der Mitte senkrecht steht. Vermutlich ist es nicht gleichgültig, welche Winkel die Elektroden mit dem Kraftfelde bilden. Ist der Winkel gleich Null, d. h. liegen die Elektroden in der Ebene des Kraftfeldes, so klettern die einzelnen Funken an den Elektroden rückwärts und bilden dadurch die Scheibe. Um die Elektroden möglichst wenig der Erhitzung durch die Flammenscheibe auszusetzen, dürfte es trotz der bisherigen Mißerfolge sich empfehlen, die Versuche fortzusetzen, die Elektroden außerhalb der Ebene des Magnetfeldes in der Nähe der Magnetpole anzubringen. Dies ist aber nur ein Vorschlag des Verfassers, der noch der Prüfung bedarf. Die beigefügte Abbildung, Fig. 33, zeigt die photographische Aufnahme einer solchen Flammenscheibe in einem teilweise geöffneten Ofen. Die Flamme wurde erzeugt durch einen Wechselstrom von 5000 Volt Spannung mit 50 Perioden in der Sekunde, während der Ofen im ganzen mit 350 Kilowatt belastet war. Man sieht links den einen Pol des Magneten, daneben die beiden Elektroden. Diese bestehen aus Kupferröhren, durch deren Inneres Kühlwasser fließt, wodurch sie ziemlich lange gebrauchsfähig bleiben. In der Mitte sieht man die Flammenscheibe. Man kann deren Gliederung nach magnetischen Wellen und Kraftlinien in der Ebene des Feldes erkennen, während das Auge nur eine leuchtende Scheibe wahrnimmt.

Fig. 34.



Schematische Darstellung des elektrischen Ofens nach dem System Birkeland-Eyde. Ursprüngliche Form.

Nach den Patentbeschreibungen von 1903 waren die ersten Versuchsapparate außerordentlich kompliziert. Die Elektroden hatten Pfeilform ohne innere Kühlung, waren beweglich und lagen in der Ebene des Magnetfeldes. Bald aber kamen Birkeland und Eyde zu einfacheren Formen. Die Einrichtung der ersten Öfen, welche zur Fabrikation dienten, ist in Fig. 34 schematisch dargestellt.

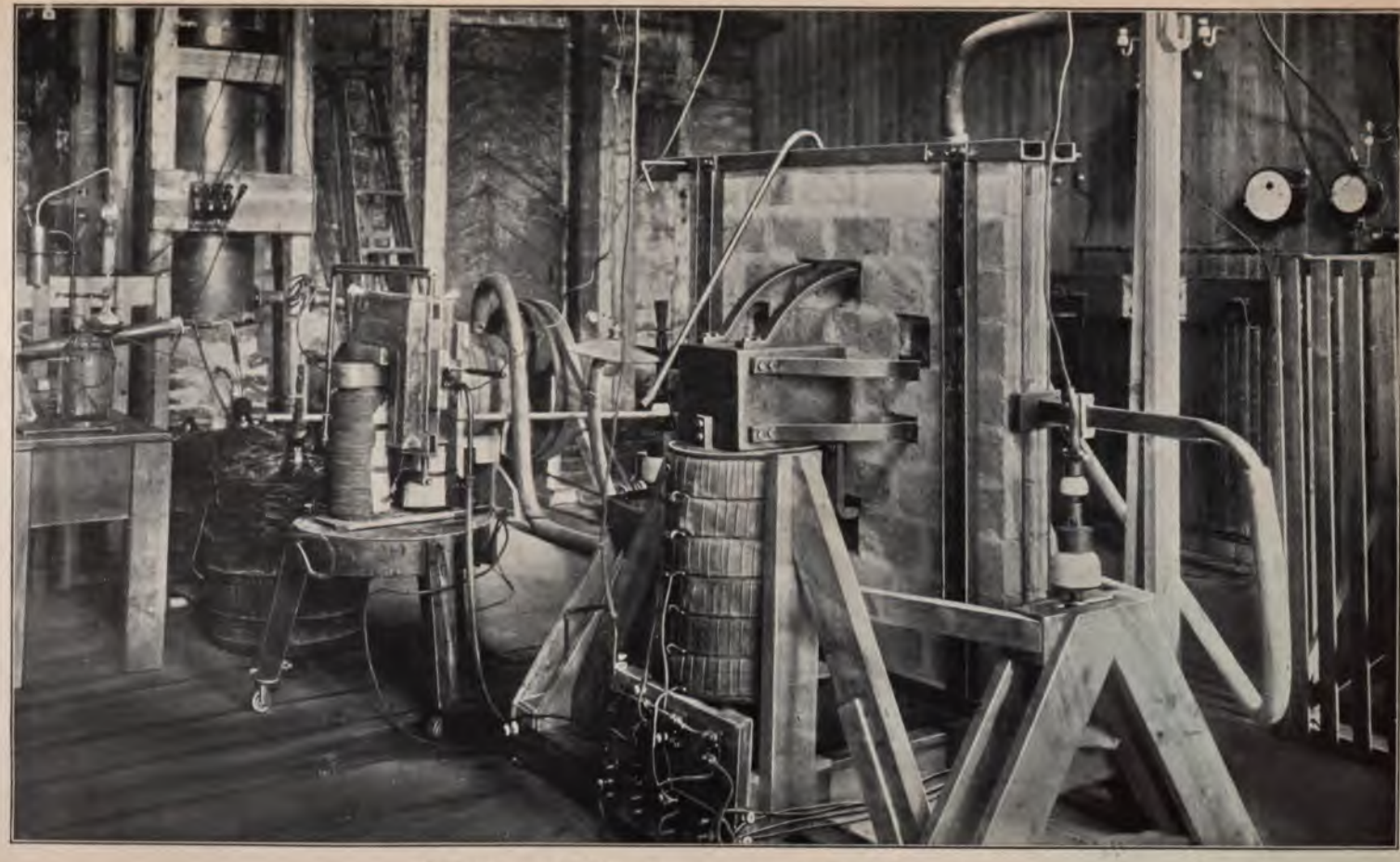
Als Magnet diente ein mächtiges Stück Schmiedeisen in U-Form gebogen und aufrecht befestigt. Auf den Köpfen des U sind zwei nach innen gerichtete Schuhe angebracht, deren stumpfe Spitzen in einem Abstande von etwa 20 cm einander gegenüberstehen. Die gleichgewundenen Drahtspulen, welche zur elektromagnetischen Erregung dienen, waren ursprünglich um die beiden aufrechten Arme des U gelegt, wie aus der beigefügten Abbildung, Fig. 35, ersichtlich ist. Später legte man die Spulen um die Schuhe, wie in Fig. 34 angedeutet. Selbstverständlich schickt man durch diese im gleichen Sinne gewundenen Drahtspulen einen elektrischen Gleichstrom, um an den stumpfen Schuhspitzen entgegengesetzte magnetische Pole zu erhalten. Von der Stärke des Gleichstroms hängt die magnetische Spannung zwischen den beiden Polen, und damit die Stärke des zwischen ihnen sich bildenden magnetischen Kraftfeldes ab.

Dieses Kraftfeld ist von einem Schamottgehäuse umgeben, in welchem für das Kraftfeld selbst ein Hohlraum von 10 cm Weite und etwa 1,8 m Durchmesser ausgespart ist. Ursprünglich wurde das Gehäuse als quadra-

Fig. 33.

Photographische Aufnahme der scheibenartig ausgebreiteten Wechselstrom-Hochspannungsflamme.

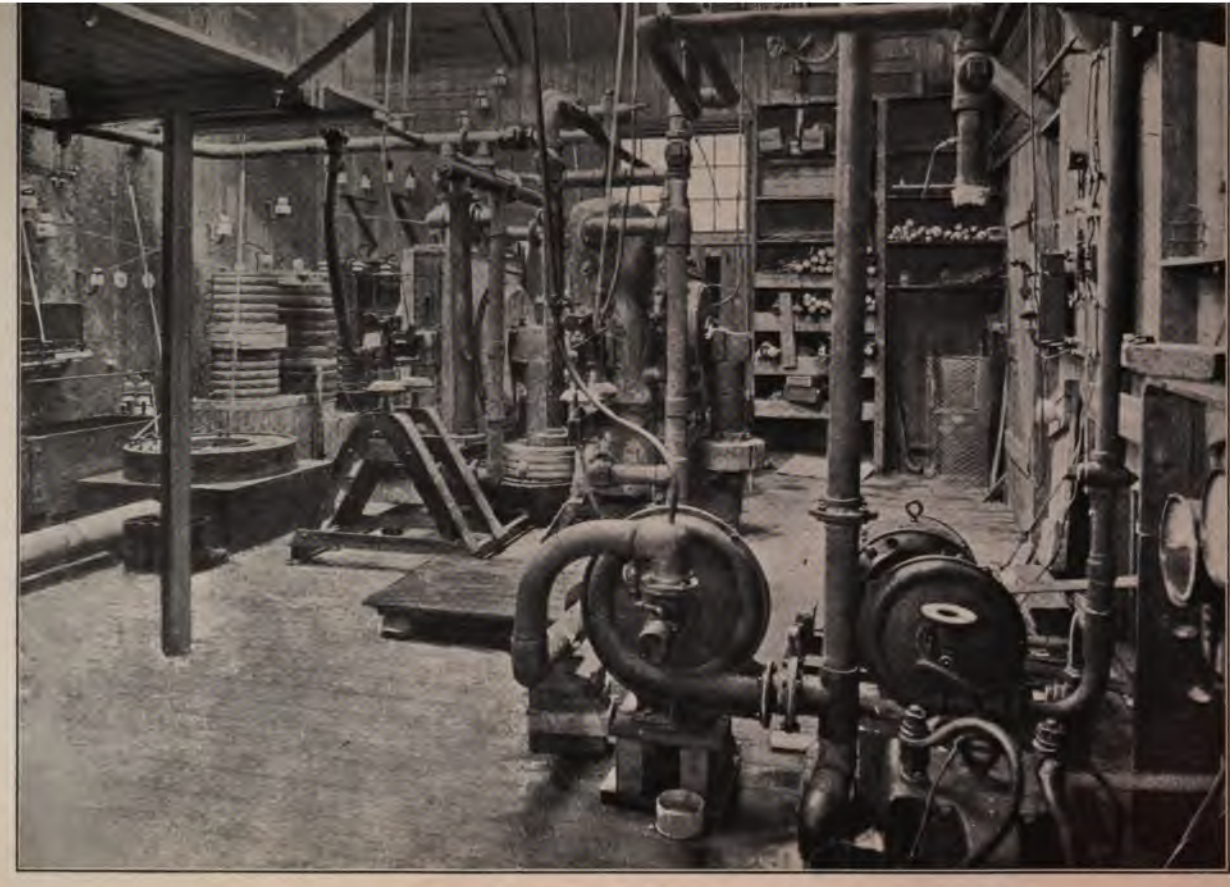
Fig. 35.



Zwei Öfen, mit welchen die ersten Versuche angestellt wurden.

Innere Ansicht der Versuchsfabrik Ankerlökken.

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.



Innere Ansicht der Versuchsfabrik Ankerlökken.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.

tische hohle Wand zwischen eisernen oder kupfernen Ankern aufgemauert, wie aus Fig. 35 ersichtlich ist. Später wurde ihm eine runde, scheibenartige Form mit kupferner Einfassung gegeben, wie in Fig. 34 gemeint ist.

Die Elektroden sind in Fig. 34 nicht sichtbar. Sie stehen entweder senkrecht zur Ebene der Zeichnung derart, daß sie nahe der Mitte der Verbindungslinie der beiden Polspitzen einander gegenüberstehen, oder etwas gegen diese Richtung geneigt. Aus Fig. 35 kann man ersehen, daß die Elektroden an der Schmalseite, also in der Ebene des magnetischen Kraftfeldes, eingeführt wurden. Als Elektroden dienen jetzt, wie in Fig. 33 zu sehen ist, kupferne Röhrchen von 1,5 cm Durchmesser, welche durch Druckwasser gekühlt werden. Selbst wenn unser Vorschlag brauchbar wäre, die Elektroden geneigt gegen die Ebene des magnetischen Kraftfeldes zu stellen, würde die innere Kühlung nicht entbehrt werden können. Ob mit dem Kühlwasser erhebliche Mengen Elektrizität verloren gehen, bedarf noch weiterer Untersuchungen.

In der Zeitschr. f. Elektrochem. **1907**, 75 wird angegeben, daß in einem Falle 7,5 Proz. der Energie durch das Kühlwasser verloren gingen. Nach Privatnachrichten scheint diese Zahl zu groß zu sein.

Die Elektroden werden durch hochgespannte Wechselströme gespeist; z. B. von 5000 Volt mit 50 Perioden in der Sekunde. Sie stehen nahe dem Zentrum des Magnetfeldes einander in 8 mm Entfernung gegenüber.

In dem Schamottgehäuse sind seitliche Kanäle ausgespart, welche zur Zuführung und Erwärmung der Luft dienen, ehe sie der elektrischen Behandlung unterworfen wird. Außerdem sind in Fig. 34 noch oben und unten Kanäle angegeben, durch welche die verbrannte Luft zur Kühlung abgeführt wird. In den älteren Öfen (Fig. 35) liegen diese Kanäle wahrscheinlich horizontal und vertikal, in den neueren scheibenförmigen Öfen (Fig. 34) sind sie wahrscheinlich ringförmig.

Die Abbildung, Fig. 35 läßt im Hintergrunde einen kleinen Versuchsofen erkennen, der auf einem tischartigen Gestell steht. Im Vordergrunde sieht man einen größeren Ofen, der bereits in Dimensionen ausgeführt ist, wie sie die Fabrikation erfordert.

Auch in Ankerlökken hat man sich noch dieser Form bedient. In der Ansicht, Fig. 36, steht im Vordergrunde ein rechteckig gemauerter Ofen. Die Erregungsspulen des Elektromagneten sind um die aufrechten Schenkel des U-Eisens gewunden. Die Elektroden werden über Isoliergestellen in der Ebene des magnetischen Kraftfeldes in den Ofen geführt. Es ist nur die eine Elektrode auf ihrem Isoliergestell ganz vorn sichtbar. Die abgewandte Seite ist verdeckt. Dicht daneben, in der Mitte des Bildes steht noch ein anderer Ofen, welcher mit dem ersten gekuppelt zu sein scheint.

In der Ansicht, Fig. 37, kann man im Hintergrunde einen ganz ähnlichen Ofen erkennen. Im Vordergrunde erblickt man Ventilatoren.

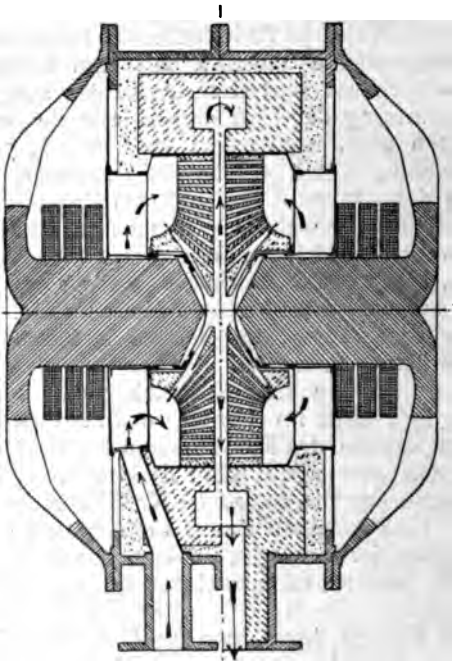
Wenn man in Ankerlökken auch schon andere Ofenformen — z. B. horizontale — probiert haben mag, so war man dort durch die geringe zur Verfügung stehende Kraft von nur 150 PS doch gehindert, große Öfen, wie sie der Großbetrieb erfordert, auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen. Dafür wurde aber seit 1903 die besondere Versuchsstation Vasmoen mit 1000 PS geschaffen.

In Vasmoen werden seit 1904 die Arbeiten verrichtet, welche die Grundlage für die Patente dieses und der folgenden Jahre bilden. Zunächst prüfte man drei neue, in großen Dimensionen gehaltene Öfen, die man in der großen Salpeterfabrik Notodden aufstellen wollte.

Die viereckig aufgemauerten Öfen von Ankerlökken hätten bei der Vergrößerung der Verbrennungskammer bis zu 2 m Durchmesser und darüber gar zu ungefüge Größe erlangt. Deshalb baute man diese Öfen in ein kupfernes ringförmiges Gehäuse hinein, so daß man nicht mehr Schamottwerk verbrauchte, als eben erforderlich war. Die schon besprochene Fig. 34 zeigt einen schematischen Schnitt durch einen solchen Ofen. Die ursprüngliche Anordnung ist beibehalten, aber den Erfordernissen des Großbetriebes angepaßt. Der Ofenkörper ist zylindrisch, auf die hohe Kante gestellt; die Erregungsspule ist um die Schuhe gelegt. Wie die Erwärmung der Schuhe, die Erwärmung der Erregungsspulen und die in ihnen stattfindende Selbstinduktion auf den Stromverbrauch oder dessen Ausnützung einwirken, sind Fragen, die in Vasmoen untersucht werden, oder schon beantwortet worden sind.

Eine neuere Ofenform, die als Kapsel- oder Dosenform bezeichnet wird, ist in Fig. 38 schematisch dargestellt. Die Magnetpole haben dieselbe Stellung behalten, aber statt ihrer U-förmigen Verbindung blättern

Fig. 38.

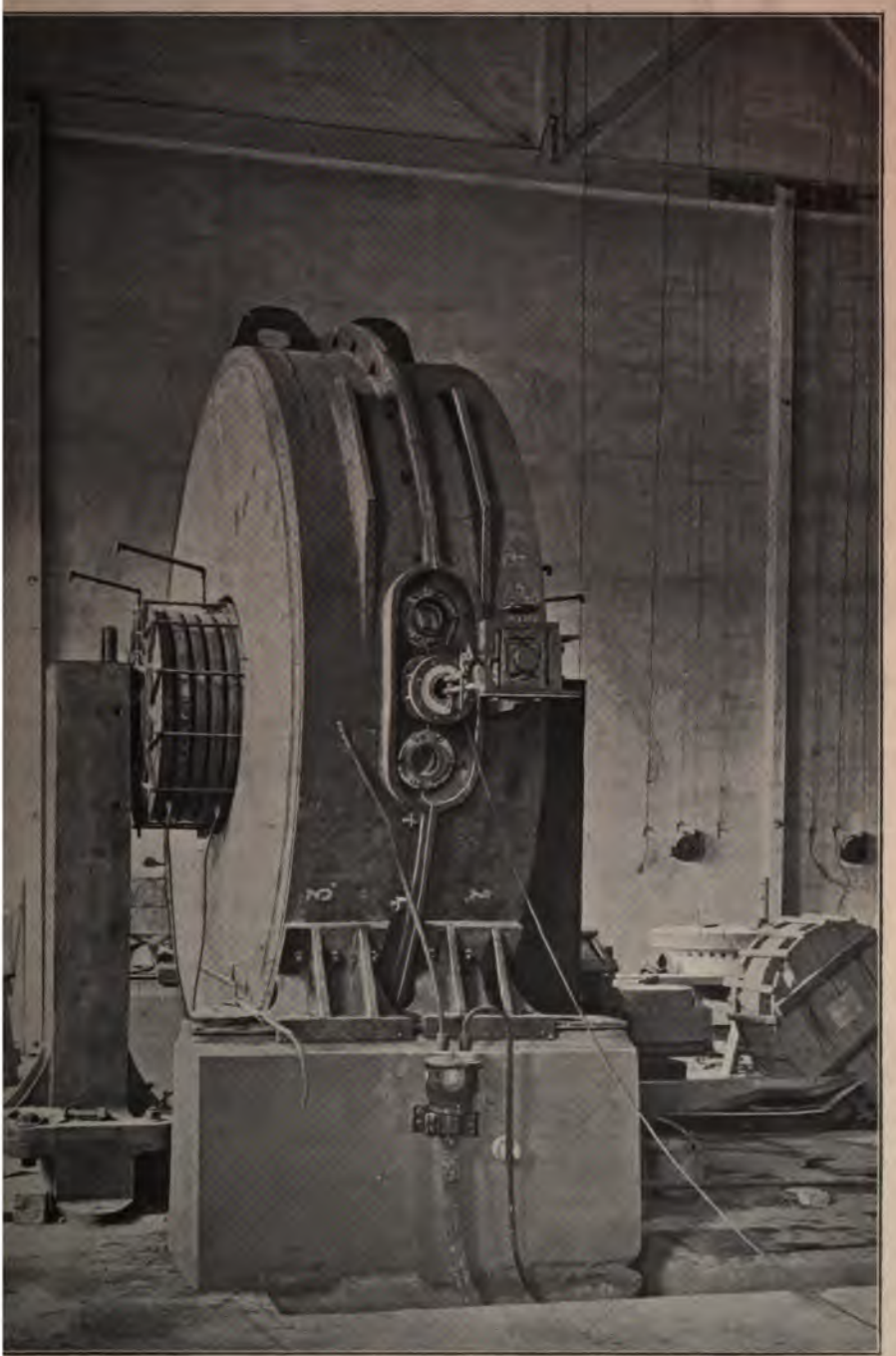


Schematische Darstellung einer neueren Form des elektrischen Ofens (Dosenform) des Systems Birkeland-Eyde.

sie sich kapselartig auf und gewinnen ihre metallische Verbindung durch die Armatur des Ofens selbst. Diese ist daher wahrscheinlich aus Schmiedeisen und dadurch billiger als die frühere Kupferhülle. Die beiden schmiedeisernen Magnetschalen sind je an acht Stellen durch große radial gestellte Öffnungen unterbrochen, um Zutritt zu den Spulen und zum Ofen selbst zu gewähren.

Am Ofenkörper selbst ist die Luftzuführung sehr viel feiner ausgebildet als beim älteren Ofen, so daß man eine viel größere Luftmenge

Fig. 39.



Ein großer Salpeterofen der Fabrik Notodden im Bau.

hindurchtreiben kann. Der Weg der Luft ist durch Pfeile angedeutet. Die verbrannte Luft wird durch einen peripherischen Kanal abgeleitet.

Die Elektroden sind nicht sichtbar, da sie nicht in der Ebene der Zeichnung liegen. Sie können in der Mitte der Zeichnung senkrecht oder etwas geneigt einander gegenüberstehen.

Die Einrichtung des Schamottkörpers in diesem Ofen bietet sicher erhebliche Vorteile gegenüber der früheren. Ob aber die kapselförmige Ausbildung des Magneten dazu beiträgt, vermag ich nicht zu beurteilen. Es ist die Frage, ob nicht auch die ursprüngliche Form, aber mit verbessertem Schamottkörper mit schmiedeiserner Hülle arbeitsfähig hergestellt werden kann.

Endlich hat man in Vasmoen auch noch einen horizontal angeordneten Ofen probiert, der jedoch keine erheblichen Vorteile zu bieten scheint.

Beschreibung der Salpeterfabrik Notodden. Die Lage der Fabrik haben wir bereits nach Witt geschildert. Die Abbildung, Fig. 32, zeigt ihr äußeres Aussehen. Ein hoher Schornstein, das gewöhnliche Merkmal einer Fabrik, ist nicht vorhanden. Die Fabrik hatte aus den 20000 PS des Tinfos im Mai 1905 erst 2500 PS in ihren Dienst gezogen.

Die Umsetzung der Wasserkraft in elektrische Energie erfolgt zum Teil in Gleichstrom zur Erregung der Elektromagnete, zum Teil in Wechselstrom zur Herstellung der Flammenscheibe. Die letztere Umsetzung findet statt durch einen 2000 Kilowattgenerator für dreiphasigen Wechselstrom. Die Polspannung an der Maschine zwischen den Phasen beträgt 5000 Volt.

Die Wasserkraft kann in Norwegen so billig gefaßt werden, daß eine elektrische Pferdestärke [1]) sich auf etwa 12 Mark im Jahre stellt. Ein so billiger Preis wird wahrscheinlich selbst in den Riesenanlagen am Niagara nicht erreicht.

In Notodden wurden die Öfen aufgestellt, die man in Vasmoen erprobt hatte. Die Abbildung Fig. 39 zeigt einen solchen Ofen im Bau. Die äußere Konstruktion ist die ältere, aber zu runder Form ausgebildete, wie sie in Fig. 34 schematisch dargestellt ist. Der Schamottkörper aber scheint schon die Ausbildung erfahren zu haben, die aus Fig. 38 ersichtlich ist. Die Dimensionen des Ofens sind derart, daß die Verbrennungskammer im Innern bei 10 cm Weite einen Durchmesser von etwas mehr als 2 m hat. Demnach kann man die Höhe des Ofens über der Fabriksohle auf etwa 4 m schätzen. Das Verbindungsstück des U-Magneten liegt unter der Fabriksohle. Die Elektroden aus kupfernen Röhren von 1,5 cm Dicke werden in der Ebene des magnetischen Feldes eingeführt. Sie stehen einander in einem Abstande von 8 mm gegenüber, ragen also ungefähr 1 m lang ohne Stütze in den Ofen. Das ist selbstverständlich nur bei sehr energischer innerer Kühlung durch raschfließendes Druckwasser möglich. Denn die Temperatur in der Verbrennungskammer wird auf 3200—3800° C geschätzt. Birkeland nimmt sie zu 3200° C an.

[1]) In Deutschland ist eine Pferdestärke (PS) = 75 mkg, oder in elektrischem Maß gemessen = 735,3 Watt. Diese theoretische elektrische Pferdestärke erleidet aber schon im Transformer einen Verlust von 7—10 Proz., so daß die effektive elektrische Pferdestärke = 662 Watt zu setzen ist. Mitunter findet man aus der Spannung zwischen den Polklemmen der Dynamomaschine sogar nur 630 Watt. In England ist eine Pferdestärke (HP) = 550 Fußpfund oder 76,041 mkg, entsprechend 746 Watt. Die Effektverluste sind proportional.

In Notodden standen im Mai 1905 drei dieser Öfen in Betrieb. Fig. 40 gibt die Ansicht dieser Ofenanlage. Die beiden seitlichen Öfen sind von der ursprünglichen Konstruktion mit U-Magneten, wie in Fig. 34 und 39, der Schamottkörper scheint aber schon die feinere Ausbildung der Fig. 38 zu besitzen. Der mittlere Ofen hat die Dosenform, welche in Fig. 38 schematisch dargestellt ist.

Das Ofenfutter braucht selbst bei ununterbrochenem Betriebe nur alle 4—6 Monate erneuert zu werden; ja in einem Falle konnte ein solcher Ofen länger als 1 Jahr in Betrieb gehalten werden. Er war mit 500 Kilowatt belastet und zeigte Energieschwankungen von nur wenigen Prozenten.

Die Elektroden werden an allen drei Öfen in der Ebene des Magnetfeldes eingeführt. Sie bestehen — wie schon erwähnt — aus schleifenförmig gebogenen Kupferröhren von 1,5 cm Durchmesser, die sich in einem Abstande von nur 8 mm einander gegenüberstehen. Trotz dieser geringen Entfernung kann bei der Polspannung von 5000 Volt doch kein Kurzschluß entstehen, weil dieser durch die zerblasende Wirkung des magnetischen Kraftfeldes verhindert wird. Andererseits verbürgt der geringe Abstand der Elektroden voneinander das ununterbrochene Brennen der Flamme. Eine Erneuerung der Elektroden ist nur alle 3—4 Wochen erforderlich.

Jeder dieser drei Öfen sollte ursprünglich mit 500 Kilowatt belastet werden; doch können sie auch 600—700 Kilowatt aufnehmen, ohne merklichen Schaden zu leiden. Für kurze Zeit wurden in einem dieser Öfen sogar 1000 Kilowatt (1500 PS) zum Ausgleich gebracht. Diese Öfen stellen also eine ganz außerordentliche Arbeitsverdichtung dar. Sie erinnert an die Leistung eines Geschützes, nur daß dieses seine Arbeit in einem Bruchteil einer Sekunde vollbringt, während ein solcher Ofen monatelang ununterbrochen arbeitet. Es hat sich jedoch als wirtschaftlich am vorteilhaftesten herausgestellt, mit der Belastung eines solchen Ofens nicht weit über 600 Kilowatt hinauszugehen. Die drei Öfen zusammen verbrauchen daher 1500—1800 Kilowatt für die Elektroden (2250—2700 PS). Die Elektromagneten verbrauchen nur eine sehr geringe Energiemenge.

Die Verteilung der Ströme auf die drei Öfen und ihre Umschaltung (z. B. während des Auswechselns der Elektroden an einem Ofen) erfordert eine sehr komplizierte Einrichtung, welche Leistungsfähigkeit und Betriebssicherheit vereinigt. Fig. 41 gibt die Ansicht der Rückseite des Schaltbretts. Man erkennt daraus, daß schon drei Öfen eine ziemlich große Anlage bedeuten. Im Hintergrunde ist ein Röhrenkessel zur Nutzbarmachung der Wärme der Gase sichtbar.

Die Luft, welche der elektrischen Behandlung unterworfen werden soll, wird durch Ventilatoren in die Öfen gedrückt. In der Abbildung, Fig. 37, stehen solche Ventilatoren im Vordergrunde. In den Öfen wird die Luft in den seitlichen Kanälen, die aus Fig. 34 und 38 ersichtlich sind, vorgewärmt, und tritt von beiden Seiten her unter einem gewissen Druck, also mit großer Geschwindigkeit, in die Verbrennungskammer ein. Nachdem sie auf radialem Wege mit der Flammenscheibe in Berührung gewesen ist, wird sie — nunmehr mit nitrosen Dämpfen beladen — durch den peripherischen Kanal abgesogen. Auf diese Weise werden durch jeden der drei Öfen in der Minute 25000 Liter Luft getrieben. Die drei Öfen zusammen verarbeiten also 75 cbm Luft in der Minute.

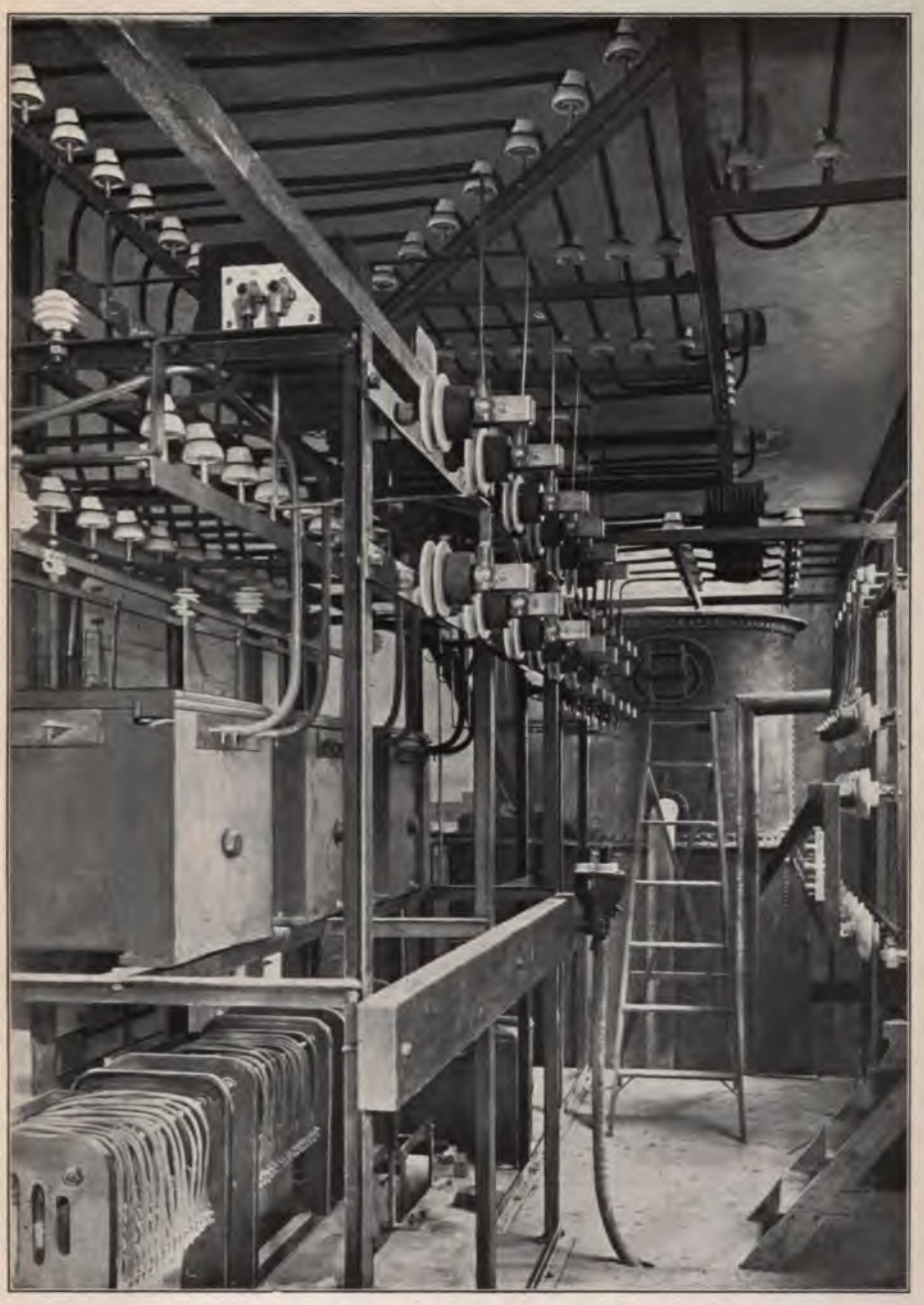
Die verbrannte Luft enthält 1 bis 2 Vol.-Proz. an nitrosen Gasen (Stickstoffoxyd); entsprechend einer Jahresproduktion von 500

Fig. 40.

Innere Ansicht des Ofenhauses der Salpeterfabrik Notodden.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.

Fig. 41.



Rückseite des Schaltbrettes der Salpeterfabrik Notodden. Im Hintergrunde ein Röhrenkessel zur Ausnützung der Wärme der Gase.

bis 600 kg Salpetersäure HNO_3 pro Kilowatt. Die Operationen, welche zu diesem Ergebnis führen, sind jedoch ziemlich umständlich.

Die aus den Öfen kommenden heißen Gase müssen möglichst rasch abgekühlt werden, um Rückbildungen (Dissoziation des Stickoxyds) zu vermeiden. Man macht ihre Wärme in Röhrenkesseln nutzbar, um Salpeterlauge einzudampfen. Auf Fig. 41 ist im Hintergrunde ein solcher Kessel sichtbar.

Da die frischen Gase immer noch viel freien Sauerstoff enthalten, so geht das farblose Stickoxyd NO oder N_2O_2 während des Abkühlens in rot bis rotbraun gefärbte höhere Oxydationsstufen über. Es kommen hier in Frage: das Anhydrid der salpetrigen Säure oder Distickstofftrioxyd N_2O_3 und das Stickstoffdioxyd NO_2, welches sich bei weiterer Abkühlung zur blaßgefärbten Untersalpetersäure oder Distickstofftetroxyd N_2O_4 polymerisiert. Der Streit um diese nitrosen Verbindungen, der in der beigefügten Literatur nachgewiesen ist, scheint noch nicht zum Abschluß gelangt zu sein. Doch sind gegenwärtig wohl die meisten Chemiker geneigt, anzunehmen, daß unter den hier vorhandenen Bedingungen die Oxydation des NO unter Überspringung des Sesquioxyds N_2O_3 sofort zu NO_2 stattfindet.

Bringt man dieses mit Wasser zusammen, so entsteht Salpetersäure und Stickoxyd:

$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$$

und das Spiel beginnt von neuem und erneuert sich, solange der Vorrat an Sauerstoff reicht.

Nimmt man $^2/_3$ Polymerisation an, so kann man auch schreiben:

$$N_2O_4 + NO_2 = N_2O_5 + NO.$$

Das Salpetersäureanhydrid erscheint aber sofort als Salpetersäure:

$$N_2O_5 + H_2O = 2\,HNO_3.$$

Nimmt man vollständige Polymerisation an, so hat man einfach die erste Formel zu verdoppeln:

$$3\,N_2O_4 + 2\,H_2O = 4\,HNO_3 + 2\,NO.$$

Diese Reaktionen finden während des weiteren Verlaufs der Fabrikation in Notodden statt.

Birkeland schildert das Verfahren in seinem Werke von 1905. In den Röhrenkesseln sinkt die Temperatur der Ofengase auf etwa 200° C. In besonderen Kühlapparaten wird die Temperatur weiter, bis auf etwa 50° C herabgesetzt. Von hier gelangen die Gase in zwei geräumige Oxydationskammern, die mit säurefestem Futter ausgekleidet sind. Diese Kammern dienen dazu, den Gasen bei langsamer Bewegung Zeit zu lassen, das Stickoxyd möglichst vollständig in Stickstoffdioxyd oder Untersalpetersäure umzuwandeln. Hinter diesen Kammern sind zwei Ventilatoren eingeschaltet, welche einerseits ihre saugende Wirkung bis zu den Öfen erstrecken, und welche andererseits die Gase in die Kondensations- und Absorptionstürme drücken.

Die Kondensationsanlage ähnelt in ihrer allgemeinen Einrichtung derjenigen, welche in Leblanc-Sodafabriken zur Kondensation der Salzsäure dient. Es sind zwei Gruppen von je vier hintereinander geschalteten Kondensern vorhanden. Dies sind Türme von je 2 × 2 m lichter Weite und 10 m innerer Höhe. Die beiden vorderen Türme sind

aus Granitplatten, die beiden hinteren aus Sandsteinplatten aufgebaut. Die Platten sind, wie gewöhnlich, durch Kautschukschnüre gedichtet und ausreichend verankert. Die Türme sind mit Flintsteinen, Quarz oder Granitbrocken ausgefüllt. Durch den letzten Turm rieselt Wasser herab. Das ausfließende saure Wasser wird in einem Steinzeuggefäß aufgefangen, und von hier mittels einer in den Boden versenkten Druckbirne und Druckluft in einen Behälter über dem vorletzten Turm gehoben. Von hier rieselt es durch den Turm herab und geht in schwache Säure über, welche in gleicher Weise in den Behälter über dem zweiten Turm gehoben wird. Die von hier abfließende, schon etwas stärkere Säure wird im ersten Turm zur größten erreichbaren Stärke gebracht.

Die Abbildung, Fig. 42, gewährt einen Blick in die Straße zwischen den beiden Kondenserreihen. Es sind nur die unteren Teile der Türme auf der einen Seite sichtbar. Von der gegenüberstehenden zweiten Gruppe sind nur die Steinzeuggefäße zu erkennen.

Die Abbildung, Fig. 43, zeigt den Verteilungsapparat für die schwache Salpetersäure über den drei ersten Türmen. Da Salpetersäure Metalle angreift, so müssen die Behälter, Röhren, Hähne und Trichter aus Steinzeug oder Glas sein.

Für größere Gefäße eignet sich Granit sehr gut, der in Norwegen reichlich vorhanden und billig ist. Deshalb sind auch die beiden ersten Türme aus Granitplatten hergestellt. Der leichter zu bearbeitende Sandstein, der zu den hinteren Türmen benutzt ist, muß ein kieseliges Bindemittel enthalten. Sandstein mit kalkigem Bindemittel wäre unbrauchbar.

Jeder Reihe von vier Kondensern ist noch ein fünfter, aus Holz konstruierter, Turm angefügt, der mit Ziegelsteinen ausgesetzt ist, und der mit verdünnter Kalkmilch gespeist wird, um die letzten Spuren nitroser Gase zu binden. In diesem Absorber entsteht eine Lösung von Calciumnitrat und Calciumnitrit.[1]) Nachdem diese Salze durch wiederholten Kreislauf sich genügend angereichert haben, wird die Lösung im späteren Verlauf der Fabrikation der Calciumnitratlösung zugefügt. Die Austrittsgase dieses Turmes gehen noch durch eine mit festem Kalk beschickte Kammer, und werden dann durch einen Ventilator angesogen und in die Atmosphäre entlassen. Der Ventilator hat keinen anderen Zweck, als den in anderen Fabriken benutzten Schornsteinzug zu ersetzen; denn in Notodden ist kein hoher Schornstein vorhanden.

Der Kondenserbetrieb ist jedoch in Wirklichkeit nicht ganz so einfach, wie hier geschildert. Das Ofengas enthält am Eintritt in den ersten Kondenser das Optimum von ungefähr 2 Vol.-Proz. nitrosen Verbindungen. Dieser Gehalt nimmt beim Durchgang durch die Kondenser zuerst rasch, dann etwas langsamer bis zu Spuren ab. Bei dieser großen Verdünnung der Gase kann die Flüssigkeit während des Herabrieselns in einem Kondenser immer nur kleine Mengen Salpetersäure (und salpetrige Säure) aufnehmen. Deshalb ist es erforderlich, dieselbe Flüssigkeit mehrmals durch denselben Turm zu schicken.

Im ersten Turm wird die verdünnte Salpetersäure so lange im Kreislauf gehalten, bis sie eine Konzentration von 50 Proz. HNO_3 erreicht hat (34,7 ° Baumé). Mit dieser Stärke wird sie zu weiterer Verarbeitung abgezogen.

Dieser Betrieb erfordert daher für die häufige Bedienung der Druck-

[1]) Dieser Kalkturm ist jetzt nicht mehr vorhanden, da man zur Fabrikation von Natriumnitrit aus den Endgasen übergegangen ist.

Absorptionsanlage in Notodden.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.

Verteilungsapparate für Säure und Kalkmilch auf den Absorptionstürmen.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.

birnen sehr erhebliche Mengen Druckluft. Wie aus Fig. 43 ersichtlich ist, sind die Verteilungsbehälter über den Türmen nicht offen, wie in den meisten Schwefelsäurefabriken, sondern geschlossen. Die Druckluft, welche die Säure aus einer Birne nach oben gedrückt hat, pufft hinter der Säure her in den oberen Behälter aus, entweicht also nicht in die Atmosphäre. Sie ist mit nitrosen Dämpfen beladen und besitzt noch eine gewisse Spannung, so daß sie noch zu anderen Zwecken dienen kann.

Um diese anderen Zwecke zu würdigen, müssen wir nochmals auf die chemischen Vorgänge bei der Kondensation nitroser Dämpfe zurückgreifen.

Wenn auch die Existenz der Zwischenstufe N_2O_3 in Gasform von manchen Chemikern bestritten wird, so sind doch alle Chemiker darin einig, das salpetrige Säure in flüssiger Form bestehen kann.

Außer den schon erwähnten Gasreaktionen finden daher in den Kondensern auch noch folgende Reaktionen in den schwachen Säuren statt:

$$2\,NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2.$$

Man hat vorgeschlagen, die salpetrige Säure HNO_2 aus der Salpetersäure durch Einblasen warmer Luft auszutreiben. Aber das ist in Notodden kaum nötig; denn die salpetrige Säure setzt sich bei steigender Konzentration der Salpetersäure mit zunehmender Geschwindigkeit in Salpetersäure und Stickoxyd um:

$$3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O.$$

Auf diese Weise erhält man aus dem ersten Turm nahezu reine Salpetersäure von 34—35° Baumé, während das NO von Turm zu Turm wandert. Es oxydiert sich zwar immer wieder zu NO_2 und bildet mit Wasser Salpetersäure und salpetrige Säure; aber die Umsetzung der letzteren in Salpetersäure und Stickoxyd wird mit abnehmender Konzentration spärlicher, so daß die Menge der salpetrigen Säure von Turm zu Turm steigt. Im letzten Turm, der mit Kalkmilch gespeist wird, erhält man daher eine Lösung, welche mehr Calciumnitrit als Calciumnitrat enthält. Wie schon bemerkt, ist dieser Kalkturm jetzt abgeschafft, um Natriumnitrit zu erzeugen.

Ob und wie diese Vorgänge durch Einführung von Ozon in die Türme abgekürzt werden können, muß trotz der bisherigen fehlgeschlagenen Versuche die Zukunft lehren. Da man bei der in Aussicht genommenen gewaltigen Vergrößerung der Fabriken auf Einengung der Verdichtungsapparate bedacht sein muß, so könnte man die vorderen Granittürme durch Cellarius-Gefäße ersetzen, und das Ozon schon hier oder in die hinteren Türme einführen.

Da man in Notodden aber Calciumnitrat fabrizieren will, so haben Birkeland und Eyde ein Verfahren ausgearbeitet, um das Calciumnitrit in Calciumnitrat überzuführen. Sie erhitzen die Nitritlauge aus den Kalkmilchtürmen mit einem Überschuß starker Salpetersäure aus dem ersten Turm einer Gruppe, oder blasen Luft durch die Mischung. Dabei findet folgende Reaktion statt:

$$CaN_2O_4 + 2\,HNO_3 = CaN_2O_6 + NO_2 + NO + H_2O.$$

Zu dieser Operation eignet sich die verbrauchte Druckluft ganz vorzüglich, entweder sofort, wie sie aus den Behältern über den Türmen kommt, oder nach zwischen geschalteter Erwärmung. Da diese Druckluft noch eine gewisse Spannung besitzt, so kann sie die Höhe der Flüssigkeit

in den oberen Granitkufen, die in der Abbildung, Fig. 44 im Hintergrunde zu sehen sind, mit Leichtigkeit überwinden.

Dies Verfahren ist so erfolgreich, daß in einem Muster des 1907 fabrizierten Kalksalpeters kein Gehalt an Nitrit mit Permanganat nachgewiesen werden konnte.

Die bei dieser Operation entweichenden nitrosen Dämpfe können entweder in den ersten Turm einer Gruppe geleitet werden, wo sie einen neuen Kreislauf beginnen, oder sie können für sich verarbeitet werden. Aus der beigefügten Literatur ist ersichtlich, daß nitrose Dämpfe, wenn man sie noch warm sofort in Natronlauge oder Kalilauge leitet, fast nitratfreies Alkalinitrit liefern. Auf diese Weise kann mit der Fabrikation von Kalksalpeter auch die Fabrikation von Nitriten verbunden werden.

Die aus dem ersten Turm jeder Gruppe abfließende Salpetersäure von 34—35° Baumé könnte nach den in der Literatur angegebenen Verfahrungsweisen konzentriert werden. Da man aber in Norwegen nur sehr geringen Bedarf für konzentrierte Salpetersäure hat, so wird in Notodden die ganze Menge der erzeugten Salpetersäure zu Calciumnitrat verarbeitet.

Die saure Nitratlösung, welche aus der Nitritlösung der Kalkmilchtürme nach dem beschriebenen Verfahren entsteht, wird mit der starken Salpetersäure aus dem ersten Turm jeder Gruppe vermischt in Granitkufen durch Kalkstein gesättigt. Die Abbildung, Fig. 44, zeigt diese Granitkufen.

Um die Zeit etwas abzukürzen, welche zur vollständigen Neutralisierung erforderlich ist, gibt man zuletzt wohl etwas gebrannten Kalk oder gelöschten Kalk oder Kalkmilch oder selbst klares Kalkwasser zu.

Auf diese Weise erhält man eine neutrale Lösung von Calciumnitrat mit kaum nachweisbaren Spuren von Calciumnitrit. Sie braucht jetzt bloß noch eingedampft und verpackt zu werden.

Zu rascher Bewältigung großer Laugenmengen würden sich Robert-Apparate mit dreifacher Wirkung ganz vortrefflich eignen. In Notodden hat man sich noch mit einfacheren Einrichtungen begnügt. Die Laugen werden zunächst durch die heißen Ofengase eingedampft. Dies geschieht in eisernen Röhrenkesseln entweder direkt oder indirekt, indem die Ofengase zur Beheizung eines Dampfkessels (ebenfalls Röhrenkessel) dienen, dessen Dampf zum Einkochen der Lauge benutzt wird. Auf der Abbildung, Fig. 41, ist ein derartiger Röhrenkessel im Hintergrunde sichtbar. Nachdem in diesen Apparaten die Hauptarbeit geleistet worden ist, wird die Lauge in offenen Pfannen mit direkter Kohlenfeuerung weiter eingedampft, bis ihr Siedepunkt auf 145° C gestiegen ist.

Die Lauge von dieser Konzentration enthält 75—80 Proz. Calciumnitrat CaN_2O_6 und erstarrt beim Erkalten. Sie wird noch heiß in eiserne Fässer gefüllt, in denen sie zu einer dichten Masse, Kalksalpeter, erstarrt. Die Abbildung, Fig. 45, zeigt den Vorratsraum mit solchen Fässern und das Hebezeug zu ihrem Transport. Diese Salpeterfässer unterscheiden sich von den gewöhnlichen Ätznatronfässern nur durch ringförmige Verzierungen oder Roll-Leisten.

Für besondere Zwecke kann man die Eindampfung der Nitratlauge auch nur bis zum Siedepunkt 120° C treiben. Aus solcher Lauge kristallisiert reines Calciumnitrat $CaN_2O_6 + 4H_2O$ beim Erkalten, und man kann die Kristalle durch Zentrifugieren von der Mutterlauge trennen.

Da das Calciumnitrat aber, kristallisiert oder zu dichter Masse erstarrt, große Neigung hat, Wasser aus der Luft anzuziehen, so muß es luftdicht verschlossen gehalten werden. Dies ist bei allmählichem Verbrauch eines

Granitkufen für die Sättigung der Salpetersäure mit Kalkstein.

Fig. 45.

Vorratsraum für Kalksalpeter in eisernen Trommeln.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.

größeren Vorrats sehr lästig. Deshalb mischt man der fertig eingedampften Lauge eine gewisse Menge gelöschten Kalkes in Form eines feinen, gesiebten Pulvers zu, und läßt diese Mischung in den Fässern erstarren.

Man könnte den Kalkzusatz auch in der Weise vornehmen, daß man der Lauge, ehe sie die gewünschte Konzentration erreicht hat, gebrannten Kalk in Form eines feinen Pulvers zufügt. Die Wärme, die beim Löschen dieses Kalkes in der Lauge frei wird, könnte ihre Eindampfung bis zu der gewünschten Stärke bewirken. Allein, diese Eindampfung könnte leicht zu stürmisch und daher gefährlich für die Arbeiter sein.

Der freie Ätzkalk im Kalksalpeter schützt das darin enthaltene Calciumnitrat vor der Einwirkung des Wasserdampfes und der Kohlensäure der Luft. Diese basische Mischung, die wir Salpeterkalk nennen wollen, zerfließt also weder an der Luft, noch greift sie das Eisen an, mit dem sie in Berührung ist.

In Notodden hat man also dreierlei Salpeterprodukte zu unterscheiden:
Das reine kristallisierte Calciumnitrat;
Kalksalpeter: erstarrte Mischung aus Calciumnitrat und Lauge;
Salpeterkalk: erstarrte Mischung aus Calciumnitrat, Lauge und Ätzkalk.

Da das letztgenannte Produkt für die Ausfuhr und den Verbrauch am geeignetsten ist, so darf man den im Handel vorkommenden norwegischen Salpeterdünger wohl ausschließlich als Salpeterkalk ansprechen.

Betriebsergebnisse von Notodden. Über die Leistung der Öfen pro Kilowatt liegen verschiedene Angaben aus älterer Zeit vor (Donath und Frenzel 1907 S. 148). Da jedoch die näheren Umstände fehlen, so führen wir sie nicht an. Nach Birkeland und Eyde gewinnt man in Notodden. 500—600 kg HNO_3 pro Kilowatt im Jahre. Da die drei Öfen von Notodden zusammen mindestens 1500 Kilowatt verbrauchen, so könnte Notodden in einem Jahre 750—900 t HNO_3 erzeugen, entsprechend 975—1170 t CaN_2O_6 oder 1300—1560 t Salpeterkalk mit 75 Proz. CaN_2O_6.

Trotz der hohen geographischen Breite von Notodden ($59^1/_2{}^0$ n. Br.) hat man es durch große Staubecken möglich gemacht, das ganze Jahr hindurch ununterbrochen zu arbeiten. Otto N. Witt hat 1905 die Tagesproduktion von Notodden nur zu 1,5 t HNO_3 angegeben. Nach W. Hüttner 1907 kann Notodden in 24 Stunden 2 t Kalksalpeter herstellen.

Die Leistung der Kondensationsanlage ist zufriedenstellend. Man hat 95 Proz. der eintretenden nitrosen Gase in den Endprodukten wiedergefunden.

Das reine Calciumnitrat CaN_2O_6 hat das Molekulargewicht 164 und enthält 17,073 Proz. Stickstoff.

Das aus Laugen mit dem Siedepunkt 120° C auskristallisierte $CaN_2O_6 + 4H_2O$ hat das Molekulargewicht 236 und enthält 11,864 Proz. Stickstoff.

Das aus Laugen mit dem Siedepunkt 145° C durch Erstarren erhaltene Produkt, der Kalksalpeter, kommt mit einem Gehalt von 75—80 Proz. CaN_2O_6 oder mit etwa 13,5 Proz. Stickstoff in den Handel.

Das durch Zumischung von Kalk alkalisch gemachte Produkt, der Salpeterkalk, kommt mit ungefähr 13 Proz. Stickstoff in den Handel.

In Notodden betrugen die Herstellungskosten von 1 t Salpeterkalk mit 13,2 Proz. Stickstoff nach Birkeland (Zeitschr. Elektrochem. 1907, 75) 80 Mark, während der Verkaufspreis 160 Mark war.

In Svaelgfos konnte 1 kg Stickstoff in Form von Salpeterkalk zum Preise von etwa 60 Pfennig hergestellt werden.

Analysen des im Handel vorkommenden Salpeterkalks sind nur erst spärlich vorhanden. Die meisten Analytiker haben sich darauf beschränkt, nur den Stickstoffgehalt zu ermitteln. Nach K. Birkeland (Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1017) wird außer einem Kalksalpeter mit rund 13 Proz. Stickstoff für die Landwirtschaft ein noch basischerer Salpeterkalk mit nur 9 Proz. Stickstoff hergestellt.

Herr Professor Dr. G. v. Knorre war so gütig, ein aus Notodden erhaltenes Muster von Salpeterkalk im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Charlottenburg im Juli 1907 durch Herrn Ludwig Stöber analysieren zu lassen. Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde das Verfahren von Tiemann-Schloesing benutzt. Leider mußte die Analyse aus äußeren Gründen unvollständig bleiben. Das Muster bestand aus kleinen Stücken mit erdigem Bruch von hellgrauer Farbe mit einem leichten Stich ins Rötliche, enthielt also offenbar etwas Eisenoxyd. Die Analyse ergab im Mittel aus je zwei Bestimmungen:

48,835	Proz.	N_2O_5
32,740	„	CaO
18,262	„	H_2O
1,530	„	Unlösliches.

Daraus berechnete sich folgende Zusammensetzung des Musters:

74,157	Proz.	CaN_2O_6	[darin 12,661 Proz. N]
9,802	„	H_2CaO_2	
15,878	„	H_2O	
1,530	„	Unlösliches.	
101,367	Proz.		

Die Ungenauigkeit ist wohl auf die Wasserbestimmung zu schieben. Ein Gehalt an Nitrit war mit Permanganat nicht nachzuweisen. Alle übrige Bestandteile: $CaCO_3$, MgO, Fe_2O_3, SiO_2 usw. sind nicht bestimmt worden.

Um die Einführung des Salpeterkalks in die Landwirtschaft zu erleichtern, dürfte es sich empfehlen, immer nur eine Ware mit gleichbleibendem Gehalt an Stickstoff, z. B. mit 13 Proz. N, in den Handel zu bringen. Da jeder Landwirt sich leicht und billig Kalk aus seiner Nachbarschaft beschaffen kann, wenn er dessen bedarf, so dürfte er abgeneigt sein, ihn aus Norwegen zu beziehen. Ein Salpeterkalk mit nur 9 Proz. N kann daher nur für Norwegen oder die nächste Umgebung einer Salpeterfabrik Interesse besitzen.

Norwegens Hilfsmittel haben durch die geschilderten industriellen Anlagen einen sehr erfreulichen Angriff erfahren. Die größten Wasserkräfte Norwegens harren aber noch nützlicher Verwendung. Die Wasserkraft des Svälgefos, 4 km oberhalb von Notodden, wurde 1905 auf 30000 PS geschätzt. Jetzt, nachdem der Wasserfall gefaßt ist, hat sich herausgestellt, daß er sogar 47000 PS liefert. Ein größtenteils als Tunnel ausgeführter Obergraben führt die Wassermenge von rund 100 cbm in der Sekunde dem Wasserschloß zu. Die Zuführung des Wassers vom Wasserschloß zu den vier Hauptturbinen erfolgt in vier senkrecht durch

den Fels getriebenen Schächten und wagerecht sich anschließenden Tunnels, vor deren Mündungen die gewaltigen Kesselturbinen von je 10000—12000 PS liegen. Die wagerechten Wellen der Turbinen sind unmittelbar mit den Wellen der Dynamomaschinen gekuppelt. Diese Turbinen sind zurzeit die größten und stärksten Europas.[1])

Der nächste Wasserfall, dessen Ausnützung beabsichtigt wird, ist der Rjukanfos in Südnorwegen. Dieser Wasserfall wird durch den Maanelf gebildet, der aus dem Mjösvand-See kommend in vier Absätzen mehr als 550 m tief abstürzt und dadurch eine konstante Wasserkraft von mehr als 250000 PS erzeugt (Otto N. Witt).

Es handelt sich hier um Salpeterfabriken, die bis zu mehr als 100 mal so groß sein werden, als die Fabrik zu Notodden.

Um diese gewaltigen Anlagen zu schaffen, haben sich mehrere Gesellschaften gebildet, die über ausreichende Kapitalien verfügen. Die erste kleine Gesellschaft, welche die erste Fabrik in Ankerlökken ins Leben rief, haben wir bereits erwähnt. Im Jahre 1903 wurde die Aktiebolaget det Norske Kvaelstof Compagni mit einem Kapital von 500000 Kronen gegründet. Ihr haben wir die Anlage von Notodden zu danken.

Seitdem ist unter Beteiligung einer großen Anzahl angesehener Banken in Schweden, Frankreich und Dänemark eine Aktiengesellschaft mit 7 Millionen Kronen Kapital gebildet worden, die Norsk Hydroelektrisk Kvaelstof Aktiebolaget, um die Fabrikation von Kalksalpeter in größtem Stil zu betreiben. Im Sommer 1905 wurden die Versuchsfabrik von Vasmoen und die Fabrik zu Notodden von einer Kommission von Sachverständigen, die von den erwähnten Banken abgesandt worden war, geprüft, und das Verfahren dabei für durchaus lebensfähig anerkannt. Die neue Aktiengesellschaft hat die Fabrik zu Notodden nebst mehreren großen Wasserfällen erworben, und beabsichtigt, mit 30000 PS und einer voraussichtlichen Jahresproduktion von 20000 t Salpetersäure zu arbeiten (Svaelgefos). Die Norsk Elektrokemisk Selskab beabsichtigte 1905 am Rjukanfos eine neue Fabrik mit 220000 PS anzulegen.[2]) Für später ist eine Vergrößerung des Betriebes auf etwa 400000 PS geplant (Rjukanfos).[3])

Die Fabrik der neuen Gesellschaft am Svaelgefos ist 1907 in Betrieb gekommen; sie ist nahe 20 mal so groß als die alte Fabrik zu Notodden.

Mitte 1907 entstanden zwei neue Gesellschaften:[4]) Aktieselskabet de Norske Salpeterwerker mit 18 Millionen Kronen, und die Norsk Kraftaktieselskab mit 16 Millionen Kronen Kapital. Man folgte dabei dem Schweizer Vorbilde, die eigentlichen Fabrikunternehmungen von den hydrotechnischen Unternehmungen zu trennen, welche sich nur mit der Herstellung von Wasserkraftanlagen befassen. Diese Gesellschaften beabsichtigen, die Wasserfälle am Rjukan- und Vamma-See auszubauen und zur Fabrikation von Kalksalpeter zu benutzen. In drei Jahres hofft man die Anlagen fertigzustellen. Dann werden hier ungefähr 200000 PS im Dienst der neuen Industrie stehen. Diese neue Salpeterfabrik am Rjukanfos von 1910 oder später wird also etwa 60 mal so groß werden, als die alte Fabrik zu Notodden von 1905.

---

[1]) Nach der Frankfurter Zeitung aus der Umschau 1907, 1040 entnommen.
[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1671.
[3]) Nach der Zeitschr. Elektrochem. 1906 aus Donath und Frenzel 1907, 143 entnommen.
[4]) Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1290 und 1383.

Da die Fabrik in Notodden inzwischen auch vergrößert wird,[1]) so darf man annehmen, daß Norwegen um das Jahr 1910 oder etwas später in den drei Fabriken Notodden, Svälgfos und Rjukanfos etwa 100mal so viel Kalksalpeter erzeugen wird, als Notodden im Jahre 1905.

An diesen Unternehmungen sind beteiligt: die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen, die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld und die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Vorsitzender in beiden Gesellschaften ist Generaldirektor S. Eyde in Kristiania.

Die gesamten Wasserkräfte Norwegens werden von der „Weißen Kohle" auf 7 500000 PS geschätzt. Darauf folgen Schweden mit 6,7 Millionen; Österreich-Ungarn mit 6,4; Frankreich mit 5,8; Italien mit 5,5; Schweiz mit 1,5; Deutschland mit 1,4; England mit 0,9 Millionen PS. „Umschau" **1908**, 220.

Durch Norwegisches Gesetz vom 7. April 1906 ist bestimmt worden, daß die Erwerbung von Wasserfällen oder Nutzungsrechten an solchen durch Ausländer oder durch Gesellschaften, deren Mitglieder nicht sämtlich persönlich haftbar sind, künftig nur mit besonderer Erlaubnis des Königs zulässig sein soll (Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 968).

Anderweitige Unternehmungen. Die großartigen Erfolge der Herren Birkeland und Eyde regten viele Erfinder zu neuen Anstrengungen an.

Die Société anonyme d'Études Electrochimiques in Genf hat seit 1903 eine Reihe Patente genommen auf eine Einrichtung, um die Dauer der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf Luft zu verlängern. Die Elektroden sind hörnerartig gespreizt. Der Lichtbogen bildet sich an der Stelle des engsten Abstandes der Elektroden voneinander. Durch dazwischen geblasene Luft aber wird der Flammenbogen nach Stellen getrieben, die weiter auseinander stehen, bis er abreißt und an der engsten Stelle wieder beginnt. Der Zweck der Erfindung wird dadurch zwar erreicht, allein das dabei erzeugte nitrose Gas kann nur 10—100mal so verdünnt sein als das Ofengas von Birkeland-Eyde, so daß an einen Wettbewerb gar nicht zu denken ist.

E. E. Werner hoffte 1904 eine gute Wirkung dadurch zu erzielen, daß er Druckluft auf einen elektrischen Lichtbogen wirken ließ. Die durch plötzliche Ausdehnung der Luft bewirkte Temperaturerniedrigung sollte die Ausbeute an nitrosen Gasen erhöhen. Von einem Erfolge ist nichts bekannt geworden.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. hat seit 1904 ein Verfahren ausgearbeitet, welches Erfolg zu versprechen scheint. Es ist am deutlichsten in den Patentschriften von 1905 beschrieben: der elektrische Lichtbogen wird in einer Röhre erzeugt und durch Einblasen von Luft zu mehreren Metern Länge ausgezogen. Vielleicht kann man auf diese Weise ein nitroses Gas erzeugen, welches an Stärke dem Birkeland-Eydeschen nahekommt. Wahrscheinlich ist auf dieses Verfahren das Interesse zurückzuführen, welches Erfinderin für die norwegischen Unternehmungen bekundet hat.

A. J. Petersson beschrieb 1905 noch ein anderes Verfahren, um den Flammenbogen auszuziehen. Der Flammenbogen soll zwischen einer

[1]) The Engineer gab an, daß die Wasserkräfte des Tinfos bis zur Ausnützung von 20000 PS ausgebaut werden, um in Notodden bis zu 10000 t Kalksalpeter im Jahre zu erzeugen. Umschau **1908**, 219.

zentralen Elektrode und einer an der Innenwand der Verbrennungskammer spiralförmig angebrachten zweiten Elektrode in bewegter Luft unter dem Einfluß eines sich drehenden magnetischen Kraftfeldes schraubenförmig wandern.

Thoresen und Tharaldsen wollten 1905 den elektrischen Lichtbogen durch ein wanderndes Magnetfeld zu einer mehr räumlichen Entfaltung bringen. Aber die Kosten für die Bewegung des Magnetfeldes dürften den Gewinn an Stickoxyd — gegenüber der Birkeland-Eydeschen Einrichtung — bei weitem übersteigen.

Ein ähnlicher Erfolg, wie der hier angestrebte, läßt sich auch vielleicht durch Schrägstellung der Elektroden angenähert erreichen; oder durch gleichzeitige Anwendung mehrerer Elektrodenpaare, die in parallelen Ebenen etwas versetzt stehen; oder auch durch Zufügung mehrerer etwas schräg gestellter Elektrodenpaare. Oder auch durch Herstellung zweier unsymmetrischer Magnetfelder, die einen flach verschobenen linsenförmigen Raum einschließen. Vgl. DRP. 179825 von 1906.

Zahlreiche andere Vorschläge und Arbeiten sind nur in der beigefügten Literatur erwähnt. Das Verfahren von F. Häußer von 1905, welcher, an ältere Arbeiten anknüpfend, nitrose Verbindungen ohne Mitwirkung elektrischer Energie durch Explosion von Leuchtgas-Luftgemischen darstellt, ist in Donath und Frenzel 1907, S. 155 ausführlich besprochen worden. Aber bei allen Verfahrungsweisen außer demjenigen von Birkeland und Eyde stehen die wirtschaftlichen Erfolge noch aus.

Wirtschaftliches und Statistik. Ewald Rasch teilte 1903 folgende Tabelle über die Kosten der Herstellung von Salpetersäure nach verschiedenen Verfahrungsweisen mit (aus der Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1716 entnommen):

Herstellungsverfahren	Temperatur des Reaktionsherdes °C	Ausbeute an NO Prozent	Gesamter Energieverbrauch in Kilowatt für 1 Mol. NO Kilowatt	für 1 kg HNO_3 Kilowatt	Kosten für 100 kg Salpetersäure Mark
Chilesalpeter- und Schwefelsäure . .	—	—	—	—	ca. 30,00
Funkenverfahren . .	—	—	—	—	39,00
Muthmann und Hofer	1800	3,65	0,550	8,73	24,00
Rasch, Widerstandserhitzung .	2115	7,30	0,319	5,07	ca. 14,00
Rasch, Lichtbogenerhitzung . . .	3727	46,00	0,1391	2,21	ca. 6,10

Leider war das Verfahren von Birkeland und Eyde damals noch nicht bekannt. Nach Birkeland 1907 arbeitet man in Notodden mit einer Temperatur von 3200° C in der Verbrennungskammer, und stellt die 100 kg Salpeterkalk mit 13,2 Proz. Stickstoff für 8 Mark her, während der Verkaufspreis 16 Mark beträgt.

Die Berechnungen von E. Rasch stützen sich — wenn man das Verfahren der Atmospheric Products Comp. nach Bradley und Lovejoy ausnimmt — offenbar nur auf Versuche in kleinem Maßstabe, bei denen die Kostenberechnung sehr unsicher ist. Muthmann und Hofer benutzten zu ihren Versuchen von 1903 einen Apparat, der demjenigen der Madame Lefèbvre von 1859 sehr ähnlich war. Bei den

günstigen Ergebnissen von Rasch ist es sehr zu bedauern, daß über seine wirtschaftlichen Erfolge nichts bekannt geworden ist.

H. R. Laveth und C. L. Rand haben 1905 eine Tabelle über den Energieverbrauch bei der Erzeugung von Salpetersäure aus Luft nach verschiedenen Verfahrungsweisen berechnet, welche wir nach der Zeitschr. angew. Chem. **1905**, S. 1906 hier folgen lassen:

Für je 1 Kilowattstunde wurden Salpetersäure erhalten:

Jahr	Verfahrungsweisen von	Gramm HNO_3
1897	Lord Rayleigh	49,1
1900	Mac Dougall und Howles	33,8
1902	v. Kowalski und Moscicki	55,0
1903	Muthmann und Hofer	70,0
1897	W. Crookes	74,0
1902	Bradley und Lovejoy	83,0
1904	Birkeland und Eyde	110,0

Nach den Berechnungen von Muthmann und Hofer von 1903 sollte 1 Kilowattstunde 157,5 g HNO_3 als theoretische Maximalausbeute ergeben. Nernst (1904—1906) berechnet die theoretischen Ausbeuten etwas niedriger, nämlich bei 4500° C auf 139 g HNO_3 und bei 3600° C auf 113 g HNO_3 für die Kilowattstunde. Andererseits werden auch die praktischen Ergebnisse etwas abweichend angegeben: So sollen Bradley und Lovejoy 88 g HNO_3 pro Kilowattstunde erreicht haben, und Birkeland und Eyde 102 bis höchstens 107,7 g HNO_3 pro 1 Kilowattstunde. (Man vergleiche Donath und Frenzel 1907, S. 85 u. 148, wo auch die Literaturstellen angegeben sind.) Diese Zahlen sind aber wahrscheinlich falsch. Nach Privatmitteilungen haben Birkeland und Eyde durch Gasanalysen nur 74 g HNO_3 pro 1 Kilowattstunde erhalten. Sichere Angaben wären daher sehr erwünscht.

Die theoretischen Vermutungen, welche Laveth und Rand an ihre Untersuchungen anknüpfen, sind durch die Praxis inzwischen überholt worden. Nach Birkeland 1907 kann man jetzt in Svaelgfos 1 kg Stickstoff in Form von Kalksalpeter für 0,60 Mark herstellen.

Die rasche Ausdehnung der Norwegischen Salpeterindustrie erscheint der Chilenischen Regierung als so bedrohlich, daß sie von neuem eine Summe von £ 50000 jährlich (= 1 Million Mark) für Propagandazwecke zur Verfügung gestellt hat (Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 39).

Der wirtschaftliche Wert der Salpeterindustrie für Norwegen ist durchaus nicht durch die Tatsache erschöpft, daß sich jetzt ein Goldstrom nach Norwegen ergießt, sondern äußert sich in einer Hebung des ganzen Landes. Somit haben sich Birkeland und Eyde um ihr Vaterland wohlverdient gemacht.

Die Fabrikation des Salpeters gestattet, neue Industriezweige anzuschließen; die Verwendung des Salpeters kann neue Industriezweige entstehen lassen.

Die Verwendung der nitrosen Gase direkt zur Fabrikation von Schwefelsäure in Bleikammern ist von Donath und Frenzel 1907, S. 164 ausführlich besprochen worden.

Die Verbindung der Salpeterfabrikation mit der Fabrikation von Kalkstickstoff nach Frank-Caro ist in Vorbereitung. Die Ausbeute an

nitrosen Verbindungen bei der elektrischen Behandlung der Luft wird durch Zumischung von Sauerstoff erhöht. Zur Herstellung des Kalkstickstoffs braucht man Stickstoff. Beide Gase unserer Atmosphäre können nach dem Verfahren von C. v. Linde durch fraktionierte Destillation der flüssigen Luft einzeln nahezu rein gewonnen werden. Folglich könnte man das Lindesche Verfahren zwischen die beiden Industriezweige stellen, beide verbindend, beiden dienend. Sowohl die Fabrikation von Salpeter, wie diejenige von Kalkstickstoff könnte dadurch billiger gestaltet werden.

Die Statistik über Kalksalpeter ist noch sehr klein. Der Kalksalpeter ist bisher nur erst in Norwegen, als nationales Erzeugnis, in die Handelsstatistik aufgenommen worden, und zwar nur erst seit 1905.

Norwegen führte nach Norges officielle Statistik folgende Mengen Kalksalpeter aus. Die Statistik beginnt erst mit dem Juni 1905:

Jahr	Ausfuhr		Preis für 100 kg
	kg	Kronen	Kronen
1905	115 140	18 000	15,60
1906	588 680	88 300	15
1907	1 343 830	215 000	16

Anwendung des Salpeterkalks als Düngemittel. Der Landwirtschaft werden jetzt folgende künstliche stickstoffhaltige Düngemittel angeboten:

Salpeterkalk mit 13 Proz. Stickstoff;[1])
Chilesalpeter mit 15,5 Proz. Stickstoff;
Kalkstickstoff mit 19 Proz. Stickstoff;
Schwefelsaures Ammoniak mit 20 Proz. Stickstoff.

Dazu kommen noch gelegentlich reichere Düngemittel, wie Salmiak mit 25 Proz. Stickstoff und das Mehnersche Stickstoffsilicium mit 40 Proz. Stickstoff. Vgl. Seite 178, 208 und 242.

Da von der Gesamtmenge Chilesalpeter, welche nach Europa kommt, ungefähr 80—83 Proz. von der Landwirtschaft als Düngemittel aufgenommen werden, so ist es für das Gedeihen der jungen Salpeterindustrie Norwegens wichtig, den Kalksalpeter auf seinen Düngwert zu prüfen. Denn Norwegens Industrie muß darauf rechnen, die größte Menge ihres Kalksalpeters an die Landwirtschaft abzusetzen. Ihr schließliches Endziel ist, den Chilesalpeter als Düngemittel durch Kalksalpeter zu ersetzen.

Gegenwärtig ist es noch zweifelhaft, ob in ganz Europa genügende Wasserkräfte vorhanden sind, um dieses Ziel in absehbarer Zeit zu erreichen. Aber es ist nicht ausgeschlossen, daß Verbesserungen in der Fabrikation — z. B. durch Einführung des Lindeschen Sauerstoffs — gefunden werden, welche die Ausbeute aus 1 PS ganz bedeutend vergrößern. Glücklicherweise ist der Salpetervorrat in Chile noch so groß, daß die junge Industrie viele Jahre für ihre Entwicklung vor sich hat, und sich auf jene Zeit rüsten kann, da sie berufen sein wird, die Erbschaft Chiles anzutreten.

[1]) Zu Versuchszwecken wurde zeitweise auch ein Salpeterkalk mit nur 9 Proz. Stickstoff dargestellt, aber nicht in den Handel gebracht.

Die ersten Düngungsversuche mit Kalksalpeter sind durch Sebelien an der landwirtschaftlichen Hochschule Norwegens zu Aas angestellt worden (Zeitschr. angew. Chem. 1906, 38). Birkeland und Eyde teilten 1905 die Ergebnisse mit (aus Donath und Frenzel 1907 S. 170 entnommen):

Kulturversuche über den Düngwert des künstlichen salpetersauren Kalkes im Vergleich zu anderen Düngstoffen.

Hafer in lehmigem Sande mit 20 Proz. Lehm:

Düngungsart	Ertrag in Grammen		
	Körner	Stroh	Im ganzen
Ohne Stickstoff	5,3	9,3	14,6
Kein Stickstoff, aber $CaCO_3$	7,9	14,8	22,7
Kalkstickstoff	19,0	41,2	60,2
Chilesalpeter und $CaCO_3$	23,5	42,5	66,0
Kalksalpeter	23,7	42,1	65,8
Chilesalpeter allein	24,4	50,9	75,3

Haferkulturen in reinem Sande.

Düngungsart	Ertrag in Grammen		
	Körner	Stroh	Im ganzen
Ohne Stickstoff	3,6	15,1	18,7
Kein Stickstoff, aber $CaCO_3$	3,9	14,3	18,2
Kalkstickstoff	16,6	39,1	55,7
Chilesalpeter und $CaCO_3$	23,5	43,7	67,2
Kalksalpeter	24,1	43,2	67,3
Chilesalpeter allein	21,7	42,9	64,6

Man darf wohl voraussetzen, daß diese Versuche in solcher Weise angestellt worden sind, daß man ihre Ergebnisse unmittelbar miteinander vergleichen kann. Man darf daher schließen, daß der künstliche Kalksalpeter und der Chilesalpeter, im Verhältnis gleicher Stickstoffmengen angewandt, einander ungefähr gleichwertig sind. Doch nicht allein diese, sondern auch alle anderen Versuche in Norwegen, Schweden, Dänemark, Deutschland, Frankreich, England und Österreich-Ungarn scheinen mit Bestimmtheit zu zeigen, daß der Norwegische Kalksalpeter als Düngemittel dem Chilesalpeter ebenbürtig ist — vorausgesetzt, daß man die verschiedenen Stickstoffgehalte dieser beiden Stoffe berücksichtigt. Auf reinem Sande, oder überhaupt auf kalkarmem Boden, scheint der Kalksalpeter wegen seines Kalkgehalts sogar dem Chilesalpeter überlegen zu sein, weil die Kulturpflanze zu ihrem Aufbau mehr Kalk als Natron gebraucht.

Außerdem ist der künstliche Kalksalpeter frei von Perchlorat und Chloriden, die manchen Pflanzen, namentlich dem Tabak, so außerordentlich schädlich sind. Bekanntlich kann man ein Tabakfeld durch Aufstreuen von Kochsalz vergiften, so daß der Tabak kohlt und niemand ihn rauchen

mag. Dies ist der Grund, weshalb man zur Düngung von Tabakfeldern chlorfreien Guano anwendet, und nicht Chilesalpeter, weil dieser 2—3 Proz. Chlornatrium enthält, welches die Qualität des Tabaks verschlechtern würde. Bei dem künstlichen Kalksalpeter fällt diese Besorgnis fort, so daß man ihn als Düngemittel für Tabaksfelder gebrauchen könnte.

Soweit liegen also für die Verwendung des Kalksalpeters als Düngemittel keine Bedenken vor. Allein das Calciumnitrat ist hygroskopisch. Man konnte es anfänglich nicht so bequem für den praktischen Gebrauch verteilen, wie den Chilesalpeter. Deshalb stellte man ein trockenes, basisches Calciumnitrat in Pulverform dar, den „Salpeterkalk", der zwar weniger rasch Wasser anzog, aber wegen seines Gehalts an Ätzkalk eine andere Verwendungsweise als Chilesalpeter verlangte.

Im Boden verhält sich das Calciumnitrat genau so wie das Natriumnitrat, aber der Salpeterkalk zieht Kohlensäure aus der Bodenluft an und zerfällt in kohlensauren Kalk und normales Calciumnitrat. Der kohlensaure Kalk kann durch weitere Kohlensäure in doppeltkohlensauren Kalk übergehen, dadurch löslicher werden und zum Aufbau der Pflanze beitragen. Außerdem scheint nach den Versuchen von W. W. Jermakow 1905—1907 die Gegenwart des Calciums förderlich für die Assimilierung des Nitratstickstoffs zu wirken. Durch Gefäßversuche von Remy in Berlin und Solberg in Drontheim fand letzterer mit Hafer, daß von den zugefügten Stickstoffmengen folgende Anteile aufgenommen wurden: Aus Kalksalpeter 67 Proz., aus Chilesalpeter 52,7 Proz. und aus Kalkstickstoff nur 47,7 Proz. Wenn demnach der Kalk die Pflanze so kräftigt, daß sie mehr Stickstoff aufnehmen kann, so scheinen beim Kalkstickstoff gewisse hemmende Einflüsse sich geltend zu machen, welche beim Kalksalpeter fortfallen.

Die Düngung mit basischem Salpeterkalk muß daher so zeitig vorgenommen werden, daß die geschilderten Vorgänge bereits vollendet sind, wenn die Pflanze Nahrung gebraucht. Da das Calciumnitrat aber der Gefahr ausgesetzt ist, durch Regenwasser ausgewaschen zu werden, so wird jeder Landwirt den Zeitpunkt des Ausstreuens gern so spät wie möglich wählen.

Französische Landwirte (Génie civile 1907) haben es bei Anwendung von Kalkstickstoff als zweckmäßig gefunden, dieses neue Düngemittel 14 Tage vor der Aussaat auf den Acker zu bringen. Aber Müntz und Nottin haben in ihren Versuchen 1906—1907 keinerlei schädliche Wirkung des Kalkstickstoffs beobachtet, wenn sie ihn auch erst mit der Aussaat gleichzeitig auf das Fruchtfeld brachten. Deshalb darf man wohl schließen, daß dieser Zeitpunkt auch bei Anwendung von Salpeterkalk zulässig ist. Es ist für den Landwirt zugleich der bequemste Zeitpunkt, an welchem er das Ausstreuen und Eineggen der Düngemittel am billigsten bewerkstelligen kann.

Da der Salpeterkalk aber immer noch etwas hygroskopisch ist, so ist es zu raten, um Klumpenbildung zu vermeiden, und um eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung zu erreichen, den Salpeterkalk erst unmittelbar vor der Verwendung aus seiner Verpackung herauszunehmen, und sogleich in die Düngerstreumaschine zu bringen.

Um diesen Schwierigkeiten zu begegnen, verfährt man in den Norwegischen Salpeterwerken jetzt wie folgt:

Die Herstellung des basischen Salzes mit 8—9 Proz. Stickstoff ist vollständig aufgegeben worden. Man bringt jetzt nur noch einen Kalksalpeter mit etwa 13 Proz. Stickstoff an den Markt. Um diesen bequem

mit der gewöhnlichen Streumaschine ausstreuen zu können, wird er in teilweise geschmolzener und darauf gekörnter Form hergestellt. In dieser Form hält sich der Kalksalpeter bei geeigneter Behandlung genügend trocken. Er wird in Holzfässern, die inwendig mit Papier ausgeschlagen sind, versandt.

Einzelne ungünstige Beobachtungen über die Wirkungen des Kalkstickstoffs, die sich in der Literatur finden, sind durch unzweckmäßige Anwendung des neuen Düngemittels zu erklären. Man hat den Kalkstickstoff als Kopfdünger benutzt, wozu er unbrauchbar ist, und nie benutzt werden sollte. Da er Ätzkalk enthält, so kann er, namentlich wenn er Klumpen bildet, die jungen Pflänzchen schädigen. Außerdem braucht der Kalkstickstoff etwa 14 Tage Zeit im Boden, um in assimilierungsfähige Form überzugehen.

Aus denselben Gründen ist die Anwendung des basischen Salpeterkalks, der ja auch Ätzkalk enthält, als Kopfdünger zu vermeiden. Der Salpeterkalk braucht im Boden nur kürzere Zeit, um assimilierungsfähig zu werden, nämlich bloß soviel Zeit, wie erforderlich ist, um den Ätzkalk in kohlensauren Kalk überzuführen. Diese Zeit kann offenbar durch gleichzeitige Anwendung von Stallmist verkürzt werden.

Wenn ein Feld Kopfdüngung gebraucht, so darf man weder Kalkstickstoff noch alkalischen Salpeterkalk dazu anwenden, sondern muß entweder auf normales Calciumnitrat oder auf den Chilesalpeter zurückgreifen. Die Anwendung von schwefelsaurem Ammoniak als Kopfdünger ist auch nicht zu empfehlen, weil es freie Schwefelsäure enthalten kann. (Vgl. z. B. Raps, Ammoniak, 1905. Siehe S. 220.)

Im Kalkstickstoff und im Salpeterkalk hat die Landwirtschaft zwei neue vollwertige Düngemittel erhalten, die — zweckmäßig angewandt — geeignet sind, den Chilesalpeter zu ersetzen.

Weitere Anwendungen des Kalksalpeters. Aus dem Kalksalpeter kann man alle übrige Nitrate herstellen, z. B. auch Kalisalpeter. Die Umsetzung zwischen Calciumnitrat und Chlorkalium in Kaliumnitrat und Chlorcalcium dürfte leichter vonstatten gehen, als die Konvertierung des Chilesalpeters. Namentlich dürfte das Auswaschen des zerfließlichen Chlorcalciums aus dem Kalisalpeter sehr viel leichter sich vollziehen, als das Auswaschen des Chlornatriums.

Aber bei der Konvertierung des Chilesalpeters gewinnt man Chlornatrium als Abfallsalz, dessen Wert einen Teil der Kosten deckt. Wollte man statt des Chilesalpeters norwegischen Kalksalpeter benutzen, so würde man statt des wertvollen Abfallsalzes nur wertloses Chlorcalcium erhalten, welches man trotz Solvay und Polzenius wahrscheinlich verloren geben müßte. Folglich würde sich das Verfahren nur dann rentieren, wenn der Kalksalpeter um den Wert des Abfallsalzes billiger als Chilesalpeter in den Prozeß einträte. Dazu ist aber vorläufig wenig Aussicht vorhanden.

Dagegen läßt sich ein anderes, direktes Verfahren denken, bei welchem man die Kosten für Eindampfung und Schmelzung der Calciumnitratlaugen spart.

Man könnte die verdünnte Salpetersäure, wie sie aus dem Verfahren von Birkeland und Eyde hervorgeht, auf ein Gemisch aus gemahlenem Kalkstein und Chlorkalium in äquivalenten Mengen bis zur Sättigung einwirken lassen. Man würde dadurch sofort eine Lösung von Kaliumnitrat und Chlorcalcium erhalten:

$$CaCO_3 + 2\,KCl + 2\,HNO_3 = 2\,KNO_3 + CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Diese Lösung ließe sich bequem eindampfen und nach dem Klären kaltrühren. Sie könnte durch einmalige Kristallisation und Waschung reines Kaliumnitrat liefern. Auf diese Weise ließe sich die Anforderung vielleicht erreichen, daß der Kalksalpeter um den Wert des Abfallsalzes billiger als Chilesalpeter in die Operation einginge.

Da die bei diesem Verfahren entwickelte Kohlensäure frei von empyrheumatischen Produkten ist, so könnte man eine Kohlensäurefabrik anschließen, und die Kosten der Salpetergewinnung dadurch noch weiter herabsetzen.

Genau dasselbe Verfahren könnte man auch einschlagen, um Natriumnitrat zu fabrizieren:

$$CaCO_3 + 2\,NaCl + 2\,HNO_3 = 2\,NaNO_3 + CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Auch diese Lösung ließe sich leicht eindampfen. Die Trennung des Natriumnitrats durch Kristallisation und Waschung böte gar keine Schwierigkeiten. Man würde durch eine Operation sofort raffiniertes Natriumnitrat erhalten, und damit schlösse sich die Norwegische Industrie wieder an die Chilenische an, von der wir ausgingen.

Bei diesem Verfahren wird eine verdünnte Salpetersäure und eine trockene Mischung aus Kalksteinmehl oder Kreidepulver mit Chlorkalium oder Chlornatrium vorausgesetzt. Vielleicht könnte man noch eine kleine Ersparnis einführen, indem man als Absorptionsmittel für die nitrosen Dämpfe oder die Salpetersäuredämpfe nicht Wasser, sondern eine verdünnte Lösung von Chlorkalium oder Chlornatrium benutzte. Die Lösung brauchte nur soviel von einem dieser Salze zu enthalten, wie der voraussichtlich in Lösung gehenden Menge Salpetersäure äquivalent wäre. Diese Lösung brauchte man dann nur — wie bisher — auf kohlensauren Kalk bis zur Sättigung einwirken zu lassen. Aber statt Calciumnitrat erhielte man sofort Kaliumnitrat oder Natriumnitrat in reiner Form.

Wollte man das bei diesen Verfahrungsweisen in Form von Chlorcalcium verloren gehende Chlor auch noch gewinnen, so müßte man statt des billigen Kalksteins die etwas teurere kohlensaure Magnesia anwenden. Aus dem dann entstehenden Chlormagnesium könnte man nach dem Verfahren von Leopoldshall oder Neustaßfurt Salzsäure und Chlorgas gewinnen.

Auf diese Weise verspricht Norwegen, dank seinen billigen Wasserkräften, ein Zentrum der chemischen Großindustrie zu werden.

Literatur über Synthese der Salpetersäure aus Luft.

Henry Cavendish beobachtete im Sommer 1781, daß in überschüssiger Luft verbrennender Wasserstoff salpetersäurehaltiges Wasser liefert. Das Wasser hatte einen merklich saueren Geschmak und lieferte mit Pottasche Salpeter. Cavendish hat seine Beobachtungen sofort an Priestley, Lavoisier und Scheele mitgeteilt, aber erst 1784 veröffentlicht: Philosophical Transactions 1784, 74, 119, 131, 134; Observations sur la physique, sur l'histoire naturelle et les arts 1784; Chem.-Ztg. 1905, II, 1279.

J. Priestley war damals noch in der Phlogiston-Theorie befangen und hielt in seinen Versuchen von 1783 die rotbraunen nitrosen Dämpfe, welche bei der Zersetzung von Salpeter zuerst entstehen, für phlogisticierte Luft, die später entstehenden farblosen Salpetersäuredämpfe dagegen für des Phlogistons beraubte Luft. Doch waren diese Vorstellungen etwas schwankend, wie aus den Mitteilungen von James Watt hervorgeht: Philosophical Transactions 1784, 74, 329, 354.

Richard Kirwan besprach die Versuche von Cavendish: Philos. Transact. 1784, 74, 154.

Henry Cavendish beschrieb 1785 seine Versuche mit modernen Mitteln. Er ließ elektrische Funken durch atmosphärische Luft gehen, welche in einer Glasröhre zwischen zwei Säulen Lackmuslösung eingeschlossen war, und beobachtete, daß die Lackmuslösung rot wurde,

und daß das Volumen der eingeschlossenen Luft sich verringerte. Philosophical Transactions 1785, 75, 372.

Joseph Priestey setzte 1785 seine Versuche über Wasser und Luft fort. Interessant ist seine Angabe, daß Lavoisier behauptete, es gäbe gar kein Phlogiston. Priestley dagegen hielt das Wasserstoffgas für reines Phlogiston. Philos. Transact. 1785, 75, 279, 280.

Henry Cavendish versuchte 1788 eine Mischung aus dephlogisticierter und phlogisticierter Luft (d. h. Salpetersäuredampf und nitrosen Dämpfen) durch den elektrischen Funken in salpetrige Säure überzuführen. Er wiederholte seine Versuche, Wasserstoffgas in Luft durch den elektrischen Funken zu verbrennen, und bewies, daß er dadurch tatsächlich Salpetersäure erhielt. Gilpin führte die Versuche aus. Philos. Transact. 1788, 78, 261.

Joseph Priestley gab zu, daß das Wasser aus zweierlei Luft besteht: einer brennbaren (Wasserstoff) und einer dephlogisticierten Luft (Sauerstoff). Er schlug vor, das Prinzip, welches, dem Wasser zugefügt, dieses entflammbar macht, Oxygen zu nennen. Philos. Transact. 1788, 78, 147, 156 und 473.

Louis Odier, Über die Bildung von Salpetersäure durch Sauerstoff, der auf einer hohen Temperatur gehalten ist und mit atmosphärischer Luft zusammengebracht wird. Journ. de physique et de chimie 1798. Winteler, Chem.-Ztg. 1905. II, 1278.

Sir Humphry Davy, Chemical and philosophical researches concerning nitrous oxyde. London 1800. Er benutzte statt des elektrischen Funkens einen Platindraht, der durch den Strom zum Glühen gebracht wurde. Thorpe, Essays on Historical Chemistry.

Davy glaubte, beobachtet zu haben, daß durch Elektrolyse von stickstoffhaltigem Wasser salpetrige Säure gebildet wird. Philos. Trans. 1807, 1. (Durch Rayleigh als irrtümlich nachgewiesen, Journ. chem. Soc. 1897 71, 181.)

Kolbe, Beobachtungen über Verbrennung von Wasserstoffgas in überschüssiger Luft. Liebigs Ann. Chem. Pharm. 1846, 59, 208. (Vielleicht auch Poggendorffs Annalen Physik und Chem. 1851, 84, oder Liebigs Ann. Chem. Pharm. 1852, 84, oder nach Donath und Frenzel, 1907, 44 erst 1861.)

Gay-Lussac beobachtete die Umwandlung des Stickoxyds in Stickstoff und Stickstoffdioxyd durch lange fortgesetztes Erhitzen in Berührung mit Platindraht. Ann. de chim. et de phys. 1848 (3), 23, 229.

Robert Bunsen gab in seinen „Gasometrischen Methoden", Braunschweig 1857, S. 63 bis 71 an, daß Stickstoff sich leicht mit Sauerstoff direkt zu Salpetersäure vereinigen läßt, wenn man beide Gase mit ihrem doppelten Volumen Knallgas im Endiometer verpufft.

Böttger benutzte als erster den Funken eines Ruhmkorffschen Induktionsapparats zur Oxydation des Stickstoffs der Luft. Journ. prakt. Chem. 1858, 73, 494; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1843.

Madame Lefèbvre, Engl. Pat. 1045 v. 26. April 1859: Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure mittels Induktionsfunken, und ihre Anwendung zur Darstellung von künstlichen Nitraten und Nitriten. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1844; Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 211.

Newton hat 1859 einen Apparat konstruiert, um Salpetersäure kontinuierlich darzustellen, indem er Funken zwischen Platinelektroden überspringen ließ. Vgl. Mac Dougall und Howles 1900.

Berthelot unterschied 1860 vier Hauptarten der chemischen Wirkung der Elektrizität. Elektrotechn. Zeitschr. 26, 3, 5, 76; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1845.

A. Perrot behauptete, daß die Menge der gebildeten Salpetersäure der Länge des Funkens proportional sei. Ann. chim. phys. 1861, 61, 161.

Schönbein stellte einige Versuche über die Salpeterbildung an. Er glaubte beobachtet zu haben, daß der Stickstoff der Luft bei Gegenwart von Wasser und Phosphor in salpetrigsaures Ammoniak übergehe. Jahrb. f. prakt. Chem. 1861, 84, 193; Wagners Jahresber. 1861, 216.

Plücker beobachtete 1861 die Ausbreitung der elektrischen Flammen in einem Magnetfelde. Poggendorffs Annalen 1861.

Kolbe fand 1861, wie Cavendish 1781, daß Wasserstoffgas, in überschüssiger Luft verbrannt, salpetersäurehaltiges Wasser liefert. Ann. d. Chem. 1861, 84, 193. (Nach Donath und Frenzel, 1907, 44; vielleicht 1851 gemeint.)

Meißner, Über den Sauerstoff und die Bildung von Stickstoffoxyd durch dunkle elektrische Entladungen. Hannover 1863. Auch Wagners Jahresb. 1863.

Deville und Troost untersuchten die Dampfdichte des Stickstoffdioxyds und ermittelten dadurch die Fortschritte der Polymerisation zu Untersalpetersäure bei sinkender Temperatur. Compt. rend. 1867, 64, 237.

Salet beobachtete die Polymerisation des Stickstoffdioxyds (rotbraun) zu fast farbloser Untersalpetersäure

$$2\,NO_2 = N_2O_4.$$

Compt. rend. 1868, 67, 488.

A. W. v. Hofmann beobachtete 1870, wie schon vor ihm Cavendish 1781 und Kolbe 1861, daß Wasserstoffgas, in überschüssiger Luft verbrannt, salpetersäurehaltiges Wasser liefert. Ber. chem. Ges. 1870, 3, 663.

Houzeau, Über Oxydation des Stickstoffs durch dunkle elektrische Entladungen. Ann. de chim. et de phys. 1871 (4), 22, 150.

Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie I, Abt. 2 enthält die ältere Literatur bis 1872 über das Verhalten von Ozon gegen Stickstoff, namentlich S. 29 und 468.

Berthelot gab für die von Gay-Lussac 1848 beobachtete Umsetzung des Stickoxyds bei 520° C folgende Formeln an:

$$\begin{array}{r} 2\,NO = N_2 + O_2 \\ O_2 + 2\,NO = 2\,NO_2 \\ \hline 4\,NO = N_2 + 2\,NO_2. \end{array}$$

Compt. rend. 1873, 77, 1448.

Berthelot, Bull. Soc. chim. 1874, 21, 100, hat gefunden, daß die Oxydation von N_2O_4 und N_2O_3 zuerst rasch erfolgt, dann aber schleppend wird. Wenn die Gase noch heiß (d. h. 100—300° C) in Natronlauge absorbiert werden, erhält man fast reines Nitrit.

Carius, Über die Entstehung von Stickstoffoxyd, bzw. Stickstoffdioxyd durch dunkle elektrische Entladungen. Liebigs Ann. Chem. Pharm. 1874, 173, 1 und 31.

Berthelot hielt außer der schon 1873 angeführten Umsetzung des Stickoxyds auch noch folgende Reaktionen für möglich:

$$\begin{array}{r} 2\,NO = N_2O + O \\ O + NO = NO_2 \\ \hline 3\,NO = N_2O + NO_2 \end{array}$$

Bull. soc. chim. 1876 (2), 26, 191.

Berthelot bestritt die Bildung von Stickoxyd durch dunkle elektrische Entladungen. Compt. rend. 1877, 85, 173.

Berthelot untersuchte die Wärmetönung bei der Bildung und dem Zerfall des Stickstoffoxyds. Ann. chim. phys. 1880 (5), 20, 258.

Thomson, Thermochemische Untersuchungen. Journ. prakt. Chem. 1880 (2), 21, 461.

Bericht über Belgische Versuche zur kontinuierlichen Darstellung von Salpetersäure nach Angaben von Frémy und Becquerel durch Einwirkung Ruhmkorffscher Funken auf Luft. Chem. Ind. 1881, 146. Vgl. G. Prim 1882.

G. Prim, DRP. 20722 v. 15. März 1882: Herstellung salpetriger Dämpfe aus atmosphärischer Luft mittels der Elektrizität. Chem. Ind. 1883, 47; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1844; Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 211.

E. und L. Natanson ermittelten die Dampfdichte der Untersalpetersäure bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Sie fanden, daß bei 50° C und 500 mm Druck ungefähr die Hälfte des N_2O_4 in NO_2 umgewandelt ist. Wiedem. Ann. Phys. Chem. 1885, 24, 454; 1886, 27, 606.

G. Lunge hat durch Versuch bewiesen, daß Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure sich sofort zu N_2O_3 vereinigen und Nitrosylschwefelsäure bilden. Ber. chem. Ges. 1885, 18, 1388.

Spottiswoode beschrieb die Flamme eines hochgespannten Wechselstromes. Proceed. Royal Soc. 1886, 30, 174.

Ramsay und Cundall bestreiten die intermediäre Bildung von N_2O_3 in Gasform während der Oxydation des Stickoxyds. Journ. Chem. Soc. 1886, 47, 187, 672.

Richardson beobachtete, daß das farblose Stickoxyd, sobald seine Temperatur auf etwa 600° C gesunken ist, bei Atmosphärendruck, wenn Sauerstoff zugegen ist, sich zu rotbraunem Stickstoffdioxyd oxydiert:

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

welches sich bei weiterer Abkühlung zu der fast farblosen Untersalpetersäure N_2O_4 polymerisiert. Umgekehrt zersetzt sich das bei niederer Temperatur gebildete Stickstoffdioxyd beim Erhitzen bis auf 620° C fast vollständig in Sauerstoff und Stickoxyd. Journ. Chem. Soc. 1887, 51, 397.

Veith, Über die Bildung von Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd beim Verpuffen von Knallgas in Luft. Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22. Ref. 169 aus Ungarn.

Ilosvay de Ilosva oxydierte Stickstoff der Luft durch Platinblech, Platinmohr oder Platinschwamm bei 200—300° C. Ber. d. d. chem. Ges. 1889, Ref. 794; 1890, Ref. 85.

O. Loew beobachtete, daß atmosphärischer Stickstoff durch Platinmohr bei Gegenwart von Natronlauge in salpetrige Säure und Ammoniak übergeführt wird. Er gewann Natriumnitrit, indem er Platinmohr mit Natronlauge wusch. Ber. chem. Ges. 1890, 23, 1443; Zeitschr. angew. Chem. 1890, 662.

F. v. Lepel, Bildung von Stickstoffoxyd aus den Elementen. Wiedemanns Ann. Phys. Chem. 1890, **39**, 311; 1892, **46**, 319.

Hempel, Über Verbrennen von Stickstoff in Luft. Ber. d. d. chem. Ges. 1890, **23**, 1455.

W. Crookes, Versuche zur Nutzbarmachung des Stickstoffs der atmosphärischen Luft durch Oxydation zu Salpetersäure mittels der Elektrizität. Chem. News 1892, **65**, 301; Ber. chem. Ges. 1892, Ref. 773; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1713; **1905**, 1851.

Lunge und Porschner haben gezeigt, daß beim Verdunsten von N_2O_3 Stickoxyd und Dioxyd, bzw. N_2O_4 entstehen. Zeitschr. anorgan. Chem. 1894, **7**, 209.

Baker fand, daß aus trockenem Stickoxyd und Sauerstoff kein Dioxyd entsteht. Journ. chem. Soc. **1894**, 611; Chem. News 1894, **69**, 270.

Siemens & Halske, DRP. 85103 v. 3. Aug. 1894 (75): Darstellung von Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff mittels dunkler elektrischer Entladung. Die Luft wurde vorher gut getrocknet und ozonisiert. Wenn man außerdem noch Ammoniakgas zuführte, so erhielt man salpetersaures Ammoniak. Chem. Ind. **1896**, 186 und 387; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1845; Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 211.

Naville und Guye, DRP. 88320 v. 16. Juli 1895; Amer. Pat. 569122; Ungar. Pat. H. 2408; Engl. Pat. 1401 v. 1896: Gewinnung von Salpetersäure aus Luft. Zeitschr. Elektrochem. **1896**, 205; 1897, **3**, 204; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 977.

Bonna, le Royer und van Berchem, DRP. 93592 v. 1896: Apparat, um Gase elektrischen Entladungen auszusetzen. Die eine Elektrode geht spiralförmig um die andere, um einen fortschreitenden Lichtbogen zu erzeugen. (Das frühere DRP. 91175 v. 1896, Chem. Ind. **1897**, 255, bezog sich auf jalousieartige Elektroden für elektrolytische Zwecke.) Zeitschr. angew. Chem. **1897**, 596; Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 211.

R. Nithack, DRP. 95532 v. 18. Juli 1896 (75): Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Stickstoffverbindungen (besonders Ammoniak und Ammoniumnitrat) aus atmosphärischem Stickstoff. Er elektrolysiert Wasser, welches unter einem Druck von 50—100 Atm. mit Luft oder Stickstoff gesättigt ist. Chem. Ind. **1898**, 108.

Lord Rayleigh, Observations on the Oxidation of Nitrogen Gas. Journ. Chem. Soc. 1897, **71**, 181; Philosophical Transactions **1897**, 181.

Losanitsch, Oxydation des Stickstoffs. Jahrbuch Elektrochemie 1897, **4**, 385.

F. v. Lepel, Oxydation des Stickstoffs. Ber. d. d. chem. Ges. 1897, **30**, 1027.

David Salomon und Lehmann, Über die Vorgänge bei der Ausbreitung des elektrischen Funkens zu einer leuchtenden Scheibe. Elektrische Erscheinungen. Halle 1898. (Birkeland und Eyde, Franz. Pat. 335692 v. 18. Sept. 1903; Zeitschr. Elektrochem. 1905, **11**, 252; Donath und Frenzel, 1907, S. 135 u. fg.)

Berthelot hielt, da Stickoxyd mit Sauerstoff bei Gegenwart von Kalilauge zusammengebracht, bis zu 98 Proz. Nitrit bildet, folgende Reaktionen für möglich:

$$2\,NO + O = N_2O_3$$
$$N_2N_3 + O = 2\,NO_2.$$

Compt. rend. 1899, **129**, 137. Siehe auch Stavenhagen 1905.

Dixon und Peterkin bestritten die Existenz des N_2O_3 in Gasform während der Oxydation des Stickoxyds. Trans. Chem. Soc. 1899, **75**, 613.

Gebrüder Siemens, DRP. 124052, 137507, 138018, 138019; Franz. Pat. 324052: Entfernung der durch Oxydation des Stickstoffs gebildeten nitrosen Dämpfe durch geeignete Absorptionsmittel. Nach Donath und Frenzel 1907, S. 117. Weiteres **1902**.

Mac Dougall, Engl. Pat. 4643 v. 1899; Österr. Pat. 2805; Schweizer Pat. 20092: Benutzt den Lichtbogen hochgespannter Wechselströme zur Erzeugung von Salpetersäure. Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1717; **1905**, 1845; **1906**, 983.

Mac Dougall and Howles, Oxydation des Stickstoffs. Manchester Memoirs 1900, **44**, Nr. 13.

Berthelot, Über Verbrennen von Stickstoff in Luft. Compt. rend. **1900**, **130**, 1345, 1430, 1662; Ann. de chim. et de phys. 1900 (7), **21**, 145—201.

Berthelot, Über die elektrischen Spannungen zwischen den unteren Schichten der Atmosphäre und der Erdoberfläche, und die durch deren Ausgleich herbeigeführten Stickstoff-Reaktionen. Compt. rend. 1900, **131**, 772.

Salvadori, Oxydation des Stickstoffs. Gazz. chim. ital. 1900, **30**, II, 389; Chem.-Ztg. 1901, Ref. 9.

Siemens & Halske, DRP. 134929 v. 25. Aug. 1900 (12): Verfahren und Apparat zur Darstellung hochozonisierter Luft. Chem. Ind. **1902**, 561.

Atmospheric Products Comp. (Bradley & Lovejoy), Amer. Pat. 709867; Engl. Pat. 8230 v. 1901; Schwedisches Pat. 4571 v. 1901: Methode, um die Vereinigung von Gasen herbeizuführen. Zeitschr. Elektrochem. 1903, **9**, 381, 898; **1906**, **12**, 530; 1907, **13**, 214; Jahrb. Elektrochem. **8**, 422; Chem. Ind. **1903**, 569; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1716; **1905**, 1846; **1906**, 981.

Atmospheric Products Comp. (Bradley & Lovejoy), Amer. Pat. 709867 und 709868; Österr. Pat. 12300; Dänisches Pat. 4571; Norwegisches Pat. 10167; Schweizer Pat. 24229 und 24298; Schwedisches Pat. 15751: Methode, um die Vereinigung von Gasen herbeizuführen. Zeitschr. Elektrochem. 1906, 12, 530; 1907, 13, 214.

Bradley & Lovejoy, Amer. Pat. 709869; Schweizer Pat. 24298; Engl. Pat. 14781 v. 1901 oder 1902: Darstellung von Salpetersäure aus Luft. Electrochem. Ind. 1902; Elektrochem. Z. 10, 110; 11, 138; Chem. Ind. 1905, 703; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1846; 1906, 981.

H. Pauling, DRP. 152805 v. 1901; Engl. Pat. 18427 und 21828 v. 1902, 2199 v. 1903; Amer. Pat. 739920, 739921, 758774, 758775, 777485, 777486; Österr. Pat. 17310; Schweizer Pat. 28233; Franz. Pat. 323760, 325244, 328609; Portug. Pat. 4:053: Verfahren und Apparat zum Behandeln von Gasen mit elektrischen Funken. Jahrb. f. Elektrochem. 1903, 581; Chem. Ind. 1905, 566; Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 212.

Westdeutsche Thomasphosphatwerke, DRP. 157287 und 157629 v. 1901; Amer. Pat. 739921; Engl. Pat. 2199 v. 1903; Schweizer Pat. 28233; Österr. Pat. 17310; Franz. Pat. 328609; Portug. Pat. 4:053: Verfahren und Apparat zum Behandeln von Gasen, usw. mit Kontaktsubstanzen (Platinschwamm) oder mit elektrischen Funken. Fischers Jahresber. 1904, I, 299; Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 212; Chem. Ind. 1908, 87.

Westdeutsche Thomasphosphatwerke, DRP. 157287 v. 1901; Engl. Pat. 2200 v. 1903; Amer. Pat. 776543: Verfahren zur Darstellung von Ammoniak auf synthetischem Wege. NO wird mit H und Luft gemischt unter dunklen elektrischen Entladungen mit Platinschwamm zusammengebracht. Wenn die Gase zu heiß werden, bildet sich Ammoniumformiat; daher muß man sie abkühlen. Man kann Dowson-Gas benutzen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 285.

Salvadori, Über die Bildung von Salpetersäure beim Verbrennen von Wasserstoff mit Sauerstoff. Gaz. chim. ital. 30, II, 389; Chem.-Ztg. 1901, Ref. 9.

Ewald Rasch empfahl, den elektrischen Lichtbogen zwischen schwer verdampfbaren Metalloxyden (Magnesia, Thoroxyd, Zirkonoxyd, Aluminiumoxyd) herzustellen, die erst angewärmt werden müssen, um sie leitend zu machen. Elektrotechn. Zeitschr. 1901, 7. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1715.

Ewald Rasch schlug als Elektroden Leiter zweiter Klasse (Magnesia, Thoroxyd, Zirkonoxyd) vor, um die Temperatur des Flammenbogens zu erhöhen. Zeitschr. Elektrochem. 1902, 8, 268; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1715.

Gebrüder Siemens, DRP. 137507 mit Zusätzen 138018 und 138019; Franz. Pat. 324052; Österr. Pat. 15505: Beseitigung der durch elektrische Entladungen in Luft entstehenden Stickstoffoxyddämpfe. Sie benutzen Ammoniak oder Ammoncarbonat oder alkoholische Ätznatronlösung zur Absorption der nitrosen Dämpfe. Zeitschr. Elektrochem. 1903, 9, 869; 1907, 13, 285.

Initiativkomitee für die Herstellung von stickstoffhaltigen Produkten (Kowalski und Moscicki), DRP. 147564 v. 23. Juli 1902 (12i); Amer. Pat. 754147; Franz. Pat. 339505; Schweiz. Pat. 26993; Engl. Pat. 20497 v. 1903: Elektrische Stromverteilungsanlage zur Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus Gasgemischen; — unter Benutzung hochgespannter Wechselströme. Elektrochem. Z. 11, 143; l'Electrochimie 1904, 152; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1846; 1907, 759.

Atmospheric Products Comp. in Niagara Falls, DRP. 179288 v. 10. Juli 1902 (12i); Amer. Pat. 829873; Dänisches Pat. 6337; Schwedisches Pat. 18461; Norwegisches Pat. 12684 und 12689; Österr. Pat. 15789. — Andere Bestandteile des Amer. Pat. 829873 entsprechen dem Engl. Pat. 14781 v. 1902; Dänischen Pat. 6354; Schwedischen Pat. 18294; Norwegischen Pat. 12683: Gewinnung von Salpetersäure aus Luft. Die zu bearbeitenden Gase streichen an geladenen Elektroden vorbei, so daß sie selbst elektrisch geladen werden, ehe sie in die Reaktionskammern eintreten. Die Einzelnheiten der Einrichtung sind in den Amer. Pat. 829872, 829875, 829876, 829877 beschrieben. Electrochemical Industry 1902; Electrical World 1902, 40; Zeitschr. Elektrochem. 1903, 9, 868; 1906, 12, 32 und 530; 1907, 13, 216; Chem. Ind. 1906, 650; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 37 und 981; 1907, 761.

G. Pauling, Engl. Pat. 18427 und 21828 v. 1902; Amer. Pat. 758774 v. 1904; DRP. 182297; Dänisch. Pat. 5956; Russisches Pat. 4971; Schwed. Pat. 10099; Norweg. Pat. 12416; Franz. Pat. 325244; Portug. Pat. 4:123. Verfahren zur Darstellung von Stickstoffdioxyd und Salpetersäure aus Luft und Dampf. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 253.

Westdeutsche Thomas-Phosphatwerke, DRP. 182297 v. 3. Okt. 1902 (12i): Gewinnung von Stickstoffdioxyd und Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff bei hoher Temperatur. Ein Gemisch aus Luft und Wasserdampf wird bis über die zur Dissoziation des Wasserdampfes erforderliche Temperatur erhitzt, und dann wird das Wasserstoffgas durch Diffusion entfernt, ehe das Gemisch abgekühlt wird. Die Diffusion erfolgt durch die Wand eines weißglühenden Porzellanrohres, in dessen Innerem Überdruck erzeugt wird, während außerhalb verminderter Druck herrscht. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1376.

Westdeutsche Thomas-Phosphatwerke, DRP. 194326 v. 26. Juli 1902 (12i):

Darstellung von nitrosen Verbindungen durch Einwirkung elektrischer Entladungen auf erhitzte Luftgemische. Chem. Ind. **1908**, 138; Zeitschr. angew. Chem. **1908**, 797.

Über Absorption der nitrosen Gase. Betriebsergebnisse der Atmospheric Products Comp. (Bradley & Lovejoy). Electrochem. Industry, 1902, I; Electrical World 1902, **40**; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 982.

Cohn und Geisenberger, Schwed. Pat. 19895, wollen die Oxydation des Stickstoffs in einer elektrolytischen Zelle bewirken — wie schon Davy 1806 und Nithack 1896; vgl. Rayleigh 1897; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1846. Siehe auch in 1904.

W. Ostwald, Franz. Pat. 328157 v. 1902, will die elektrochemischen Gasreaktionen erleichtern durch Zumischung der sogenannten Edelgase (Argon, Helium, Neon, Metargon, Krypton und Xenon). Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 190.

R. Scharf, Engl. Pat. 17885 v. 1902: Herstellung von Strömen von hoher Frequenz. Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 195.

Garroway, Engl. Pat. 1755 v. 1903, wollte die zur Fabrikation von Schwefelsäure erforderliche Salpetersäure durch ein Gemisch aus Ozon und nitrosen Gasen ersetzen, welches er dadurch herstellte, daß er atmosphärische Luft an Platinelektroden vorbeiführte, zwischen denen ein Lichtbogen von 8000 Volt unterhalten wurde.

Westdeutsche Thomas-Phosphatwerke, DRP. 160090 v. 1903; Engl. Pat. 2199 v. 1903; Amer. Pat. 758775: Verfahren und Apparat zum Behandeln von Gasen usw. mit elektrischen Funken. Zeitschr. Elektrochem. 1905, **11**, 649; 1907, **13**, 212; Chem. Ind. **1908**, 87.

Schlutius, Engl. Pat. 2199 v. 1903, stimmt anscheinend mit dem Amer. Pat. 758774 überein. Vgl. H. Pauling 1901.

W. Muthmann und H. Hofer, Über die Verbrennung des Stickstoffs zu Stickoxyd in der elektrischen Flamme. Ber. d. d. chem. Ges. 1903, **36**, 438; Zeitschr. angew. Chem. **1903**, 211; **1905**, 1844.

Siemens & Halske, Franz. Pat. 335453 v. 1903, lassen dasselbe Gasgemisch mehrfach den Lichtbogen passieren. Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 281.

R. Parolikowski (oder Pawlikowski), DRP. 171623 v. 26. Mai 1903 (12): Verfahren zur Darstellung endothermischer Verbindungen durch Erhitzung. Vorgewärmte Luft wird komprimiert und mit dem elektrischen Funken behandelt, um nitrose Verbindungen zu erhalten. Chem. Ind. **1906**, 303; **1908**, 91.

Helbig stellte salpetrige Säure in fester Form dar, indem er einen elektrischen Funkenstrom durch flüssige Luft leitete. Chem.-Ztg. **1903**, Report. 262; Ber. chem. Ges. 1903, **36**, 438; Jahrb. Elektrochem. **10**, 578; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1848.

August Schneller und D. Koeleman, DRP. 173519 v. 28. Okt. 1903 (12h): Verfahren zum Behandeln von Gasen mit dunklen elektrischen Entladungen. Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 324.

F. v. Lepel, Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs. Greifswald 1903. Elektrochemische Zeitschr. **10**, 282; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1844 und 1850.

K. Birkeland und S. Eyde, Norweg. Patente 12879, 12961, 12989, 13240, 13244, 13280, 14350 von 1903; Schwed. Pat. 20095 von 1903; Dänisch. Pat. 7112 v. 1903; Engl. Pat. 20049 v. 1903; Franz. Pat. 335692 v. 18. Sept. 1903; Schweiz. Pat. 29711 v. 1903; Österr. Pat. 23547 v. 1903; DRP. 179882; Amer. Pat. 772862 v. 1903 und 775123 v. 1904: Ausbreitung des durch Gleichstrom oder Wechselstrom erzeugten Funkens zu einer Halbscheibe mittels eines magnetischen Gebläses. Zeitschr. Elektrochem. 1905, **11**, 252; 1906, **12**, 33 und 534; 1907, **13**, 231 und 284; Chem. Ind. **1905**, 566, 704; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1848.

Aktieselskabet det Norske Kvaelstof-Komp., Norweg. Pat. v. 14. Sept. 1903; DRP. 170585 und 188231 v. 19. Juli 1904: Behandlung von Gasen in einem horizontalen Magnetfelde mit elektrischen Entladungen unter Verwendung von Wechselstrom (Dosenform). Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 410; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 324.

Emil Collet, Norweg. Pat. 13700 und 13925, schlug vor, das nach dem Verfahren von Birkeland und Eyde dargestellte Calciumnitrat durch Zumischung eines Überschusses von Ätzkalk haltbarer und für Düngzwecke geeigneter zu machen. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 38.

Haber beschrieb die verbesserten Apparate von Bradley und Lovejoy (Atmospheric Products Comp.). Zeitschr. Elektrochem. 1903, **9**, 381.

Walther Löb, Die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs; mit Abbildung des Apparats von Bradley und Lovejoy nach dem Scientific American. Umschau **1903**, 227.

Die Gewinnung von Salpetersäure aus atmosphärischer Luft. Rigaer Ind.-Zeitg. 1903, **29**, 159.

v. Kowalski und Moscicki, Engl. Pat. 20497 v. 1903; Amer. Pat. 754147 v. 1904; Franz. Pat. 324825 (Initiativkomitee zur Herstellung stickstoffhaltiger Produkte) benutzten den Hochspannungs-Lichtbogen zur Oxydation des Stickstoffs. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 983.

Kowalski, Production de l'acide nitrique par décharges électriques. Éclair. él. 1903, **37**, 505.

Kowalski et Moscicki, Bull. de la soc. intern. des Electriciens v. Juni 1903; Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1846.

Volney, Manufacture of nitric acid by strong induction currents. Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, **22**, 780.

Brandt, Préparation industrielle de l'acide nitrique par fixation de l'azote atmosphérique. Rev. chim. 1903, **6**, 517.

A. Becker beschrieb einen Apparat, um große Luftmengen elektrisch zu behandeln. Zeitschr. Elektrochem. 1903, **9**, 600.

Gunnar E. Cassel, Schwed. Pat. 18229 v. 25. Aug. 1903, will die nitrosen Dämpfe, welche durch elektrische Behandlung der atmosphärischen Luft entstehen, in alkalische Lösung überführen, und diese unter Zusatz eines Bleisalzes elektrolysieren. Das an der Kathode dabei entwickelte Ammoniak kann zur Absorption der nitrosen Gase dienen, die im Verfahren von Birkeland und Eyde entstehen.

F. v. Lepel, Die Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs durch elektrische Entladungen. Ber. d. d. chem. Ges. 1903, **36**, 1251; **1904**, 712; Elektrochem. Zeitschr. 1903, **10**, 282; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1716; **1906**, 978; Chem. Ind. **1905**, 566.

Soc. anon. d'Études Électrochimiques in Genf, DRP. 187585 v. 28. Juni 1903: Einrichtung zur Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit elektrischen Flammenbögen unter Verwendung von hörnerartigen oder ähnlich gestalteten Elektrodenpaaren, zwischen denen der Abstand mit der Höhe zunimmt. Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 345; Chem. Ind. **1907**, 448; Zeitschr. angew. Chem. **1908**, 558.

Ewald Rasch teilt eine Tabelle über die Kosten der Herstellung von Salpetersäure nach verschiedenen Verfahrungsweisen mit. Dinglers Journ. 1903, **318**, 268; Zeitschr. angew. Chem. **1904**, 1716.

J. E. Mitchell, Amer. Pat. 773407, will mittels einer Pumpe intermittierend arbeiten. Vgl. 1906. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1849.

A. di Giovanni Bruttini, Ital. Pat. 85205 v. 27. Okt. 1903: Elektrische Synthese von Salpetersäure, Nitrat und Ammonsulfat.

Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904.

J. J. Ayer, Amer. Pat. 748574 v. 1904: Apparat zur Erzeugung elektrischer Bögen zum Heizen und zur Beleuchtung. Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 221.

Alsop Process Comp. (J. N. Alsop), Amer. Pat. 758883 und 758884 v. 1904; Dänisches Pat. 7689; Engl. Pat. 10538 v. 1904; Schweizer Pat. 31769; Norweg. Pat. 13982: Verfahren und Apparat zur Darstellung genau dosierter Mengen Stickstoffoxyd zum Bleichen von Mehl und dergleichen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 218.

J. E. Mitchell und D. Parks, Amer. Pat. 773407 v. 1904: Apparat zur elektrischen Behandlung von Luft. Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 220.

Kowalski und Moscicki, Amer. Pat. 754147 v. 1904: Anwendung von Wechselstrom bis zu 50000 Volt zur Erzeugung von Salpetersäure aus Luft. Chem. Ind. **1905**, 703.

J. Moscicki, Amer. Pat. 854662 v. 17. Febr. 1904: Elektrischer Kondensator (Stickstoff).

H. Pauling, Amer. Pat. 777485 und 777486 v. 1904; Schweiz. Pat. 27533; Norweg. Pat. 12721; Engl. Pat. 18427 v. 1904; Franz. Pat. 323760: Darstellung von Salpetersäure durch dunkle elektrische Entladungen oder durch Ozon unter Erhitzung der Luft durch eine Art Wärmespeicher. Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 191 und 254.

A. Pauling und H. Pauling, Engl. Pat. 5540 v. 1904; Amer. Pat. 814917 v. 1906; Schweiz. Pat. 31189: Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Luft unter schneller Abkühlung der fertigen Gase. Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 280.

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, DRP. 184958 v. 10. Mai 1904 (12h): Verfahren zur Behandlung von Gasgemischen mit dem elektrischen Flammenbogen zwischen Kohlenelektroden. Zeitschr. angew. Chem. **1908**, 558.

C. Uebel, DRP.-Anmeldung v. 11. Juni 1904, veröffentlicht am 20. Juli 1907: Verfahren zum Konzentrieren verdünnter Salpetersäure durch Destillation mit Schwefelsäure oder anderen geeigneten wasserbindenden Substanzen.

E. E. Werner (Electrical Purifying Co.), Amer. Patente: 777988, 777989, 777990, 777991 von 1904 und 777987 von 1905: Apparate zum Behandeln von Gasen zwischen Elektroden. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1849; **1906**, 978; Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 247.

Graf A. de Montlaur, Franz. Pat. 332744 v. 3. Juni 1903; Engl. Pat. 12541 v. 1904; DRP. 188750 v. 1. Juni 1904: Behandlung von Gasen mit leuchtenden oder dunklen elektrischen Entladungen zur Erzeugung von Ozon, Stickstoffoxyden und Ammoniak. Zeitschr. Elektrochem. 1907, **13**, 249, 410; Chem. Ind. **1907**, 526; Zeitschr. angew. Chem. **1908**, 557.

Gunnar E. Cassel, DRP. 175480 v. 2. Sept. 1904 (12k); Schwed. Pat. 18229; Franz. Pat. 346066; Amer. Pat. 830299: Verfahren zur Überführung des bei der Behandlung

von Luft mit elektrischen Entladungen entstehenden Gasgemisches zu Ammoniak. Das noch heiße Gas wird direkt in Natronlauge geleitet. Die Nitritlösung wird elektrolysiert. An der Kathode entweicht NH_3. Das an der Anode auftretende O_2 wird zur Anreicherung der Luft für die elektrische Behandlung verwendet. Der Nitritlösung wird etwas Bleinitrat zugesetzt. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 284; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 761.

Chem. Fabrik Gladbeck, Franz. Pat. 341109 von 1904 nebst Zusatz; Dän. Pat. 7140; Norweg. Pat. 14102; Portug. Pat. 4:584. Darstellung von Salpetersäure aus atmosphärischer Luft. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 280.

Birkeland und Eyde, Norwegische Patente: 13279, 13281, 13415, 13507, 13705, 13738, 13753 v. 1904; Engl. Pat. 3525 und 20003 v. 1904; Amer. Pat. 772862 und 775123 v. 1904. Gewinnung von Salpetersäure aus Luft. Chem.-Ztg. 1904, 997; Elektrochem. Zeitschr. 11, 143; Elektrotechn. Zeitschr. 1904, 1043; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1848.

J. Sigfrid Edström, Elektrische Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus der Luft. Electrochemical Industry 1904, II, 10, 399; Elektrotechn. Zeitschr. 1904, 1043, 1053, 1122; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 217 und 1848; Bayerisch. Gewerbebl. 1905, 124; Dinglers Journ. 1905, 320, 189; Chem. Ind. 1905, 566.

J. S. Edström, Über die Ausbeute an Salpetersäure im Verfahren von Birkeland und Eyde. Electrochemical Industry 2, 400; Elektrotechnische Zeitschr. 1904, 1043; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 217 und 1848.

Initiativ-Komitee zur Herstellung von Stickstoffprodukten, DRP. 174564; Franz. Pat. 339505 v. 1904; entsprechend dem Österr. Pat. 18144 v. 1904: Flüssigkeitskondensatoren; und Österr. Pat. 18165 v. 1904: Hochspannungskondensator. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 195.

Soc. anon. d'Études Électrochimiques, Genf, Österr. Pat. 23371; Norweg. Pat. 13831; Engl. Pat. 13952 v. 1904; Franz. Pat. 350120; Schwed. Pat. 19459; Schweizer Pat. 30602: Einrichtung zur Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit elektrischen Flammenbögen unter Anwendung von hörnerartig gebogenen Elektrodenpaaren, deren Abstand mit der Höhe zunimmt, während ein aufsteigender Luftstrom die Flammen nach oben treibt. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 979; Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 226; Chem. Ind. 1908, 88.

Westdeutsche Thomasphosphatwerke, Engl. Pat. 25010 v. 1904 mit Zusatz 8721 v. 1905; Österr. Pat. 24374; Franz. Pat. 343548 mit Zusatz 348189; Schwedisch. Pat. 20724: Darstellung von Salpetersäure mit Hilfe von Elektrizität. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 254; Chem. Ind. 1908, 90.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., DRP. 168601 v. 8. Juni 1904 (12h); Schwed. Pat. 21669 v. 11. Nov. 1904: Verfahren zur Verminderung der Phasenverschiebung im Stromkreise bei Behandlung von Gasen mit elektrischen Flammenbögen. (Transformatoren statt Drosselspulen.) Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1522; Chem. Ind. 1908, 88.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Franz. Pat. 348791, erteilt dem Flammenbogen eines Wechselstromes eine rotierende Bewegung. Chem. Ind. 1908, 89.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Österr. Pat. 24992 v. 1904; Engl. Pat. 26602 v. 1904; Franz. Pat. 350392: Elektrischer Ofen zur Herbeiführung von Gasreaktionen mittels elektrischer Flammenbögen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 214; Chem. Ind. 1908, 87.

Alex. de Hemptinne, DRP. 185931 v. 24. Juni 1904 (12h): Apparat zur Behandlung von Gasen bei Gegenwart von Flüssigkeiten durch Glimmentladungen zwischen scheibenförmigen Elektroden. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 559.

Aktieselskabet det Norske Kvälstof Kompagni in Kristiania, DRP. 170585 und 188231 v. 19. Juli 1904 (12h): Verfahren zur Behandlung von Gasen mit einer in einem schmalen Ofenraum durch einen Magneten scheibenartig ausgebreiteten elektrischen Flamme unter Verwendung von Wechselstrom. Chem. Ind. 1906, 304; Zeitschr. Elektrochem. 1906, 12, 521; 1907, 13, 240; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 324; 1908, 558; Chem. Ind. 1907, 568.

Albert Johan Petersson in Alby (Schweden) und Aktieselskabet det Norske Kvaelstof Kompagni in Kristiania, DRP. 185897 v. 21. Dez. 1904 (12h); Franz. Pat. 359113; Österr. Pat. 27672; Schwed. Pat. 21890 v. 7. Nov. 1904 und 21891 v. 18. April 1905: Herstellung elektrischer Lichtbögen zwischen Elektroden mit verhältnismäßig großem Abstand, in deren Bahn kürzere Lichtbögen aus einem anderen Stromkreise erzeugt werden; und Ofen dazu. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 228; Chem. Ind. 1908, 88; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 557.

Aktieselskabet det Norske Kvaelstof Kompagni, Norweg. Pat. 14209 v. 1904: Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure oder Nitraten aus nitrosen Gasen unter Abkühlung der Gase durch verdünnte Salpetersäure:

$$2\,NO + 3\,O + H_2O = 2\,HNO_3.$$

Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 283.

Aktieselskabet det Norske Kvaelstof-Kompagni und S. Eyde, Engl. Pat. 28613 v. 1904; Franz. Pat. 350619 v. 1905; Norweg. Pat. 13463; Schwed. Pat. 21089:

Verfahren zur Darstellung von Nitrit. Sie leiten die nitrosen Gase direkt in abgekühlte Natronlauge:

$$2\,NO + O + 2\,HNaO = 2\,NaNO_2 + H_2O$$

Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 283; Chem. Ind. 1908, 94.

Aktieselskabet det Norske Kvaelstof-Kompagni und S. Eyde, Norweg. Pat. 13415 v. 1904; Schwed. Pat. 19454; Engl. Pat. 28614 v. 1904: Verfahren zur Darstellung von reinen Nitraten aus einem Gemisch von Nitrat und Nitrit. Sie treiben die salpetrige Säure durch Kochen mit starker Salpetersäure aus. Aus der Salpetersäure selbst wird die salpetrige Säure ebenfalls durch Kochen entfernt. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 283; Chem. Ind. 1908, 94.

Fréd. de Mare, DRP. 174177 v. 23. Sept. 1904 (12h): Behandlung von Luft, Gasen oder Dämpfen mit elektrischen, zwischen den Flügeln eines Ventilators stattfindenden Entladungen. Die Kühlung erfolgt durch die Ausdehnung der unter Druck eingeführten Gase. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 761.

Cohn und Geisenberger, Schwedisches Pat. 19895, wollen die in einem Elektrolyten gelöste Luft durch den an der Anode abgeschiedenen Sauerstoff zu nitrosen Verbindungen oxydieren. Man vgl. 1902 und Wood 1906. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1846.

Demetrio Helbig in Rom, DRP. 189864 v. 13. Sept. 1904 (12i): Verfahren zur Darstellung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus atmosphärischer Luft mittels des elektrischen Lichtbogens. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 627; Chem. Ind. 1907, 617; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 556.

A. Neuburger, Amer. Pat. 850392 v. 24. Dez. 1904: Oxydieren von atmosphärischem Stickstoff.

J. Landin, Stickstoffverbindungen aus der Luft. Tekn. Tidskrift v. 22. Okt. 1904; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 264.

W. Nernst erörtert die Einflüsse der Temperatur auf die Oxydation des Stickstoffs. Nachrichten Ges. Wiss. Göttingen 1904, 261; Chem. Ind. 1905, 566.

Clement, Bildung von Ozon. Ann. Phys. 1904 (4), 14, 334.

Fr. Fichter, Bildung der Salpetersäure aus den Elementen. Sitzungsberichte der naturforsch. Ges. Basel; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1181; 1905, 1851.

Arthur Wiesler, Die Verwertung des freien Stickstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1713—1719.

F. v. Lepel, Oxydation des Stickstoffs. Ber. d. d. chem. Ges. 1904, 37, 712 u. 3470.

Literatur über Stickstofftrioxyd N_2O_3 (salpetrige Säure, Salpetrigsäureanhydrid). Zeitschr. physik. Chem. 1904, 47, 519.

Volney beobachtete die Zeit, welche für den Übergang von NO in NO_2 erforderlich ist. Transactions Electrochem. Soc. 3, 285; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1851.

Lunge und Berl glauben, daß die Art und Weise des Überganges des Stickoxyds in höhere Oxydationsstufen von der Menge des anwesenden Wassers abhängt. Chem.-Ztg. 1904, 28, 103, 1243.

F. Raschig meint, daß Stickoxyd in überschüssiger Luft augenblicklich in N_2O_3 übergeht, und daß dieses sich langsam weiter zu NO_2 (bzw. N_2O_4) oxydiert. Liebigs Ann. 249, 185; Zeitschr. angew. Chem. 1904, 1782; 1905, 1283.

Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen. München 1905.

J. Brode, Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme, Habilitationsschrift Karlsruhe, Halle 1905; 2,50 M. Chem.-Ztg. 1905, I, 8. Auch Zeitschr. Elektrochem. 1905, 752; Zeitschr. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1906, 47.

Birkeland und Eyde, Norsk salpeter industri på grundlag af Birkeland-Eydes elektrochemiske process. Kristiania 1905.

Birkeland und Eyde, Engl. Pat. 3525 v. 1905; Norweg. Patente 14229, 14350, 17302, 17352, 17837 von 1905. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1848; Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 240.

Birkeland und Eyde, Norweg. Pat. 14885 und 15021, Kondensation und Verwendung der nitrosen Gase. Chem.-Ztg. 30, 224 und 404; Chem. Ind. 1908, 86.

Aktieselskabet det Norske Kvaelstof Kompagni, Schwed. Pat. 21234 v. 1905. Anordnung für elektrische Lichtbogenöfen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 240.

Birger und F. Halvorsen, Norweg. Pat. 14830, Gewinnung reiner konzentrierter Salpetersäure.

Fréd. de Mare, DRP. 176036, benutzt rotierende Elektroden. Chem. Ind. 1908, 87.

Gebrüder Siemens in Charlottenburg, Franz. Pat. 339730; Norweg. Pat. 14338; Schwed. Pat. 17859: Darstellung von Stickstoffverbindungen mittels des elektrischen Lichtbogens. Sie benutzen Elektroden aus Kohle, die 5—10 Proz. Fluorcalcium enthält. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 245.

Siemens & Halske, Engl. Pat. 21347 v. 20. Okt. 1905; DRP. 177252, 178456 und 179211: Elektroden aus Siliciumcarbid. Zeitschr. Elektrochem. 1907. 13, 2, 3, 12.

Siemens & Halske, Franz. Pat. 358171 v. 1905: Darstellung von Stickstoffverbindungen aus Luft. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 190; Chem. Ind. 1908, 86.

Soc. anon. d'Electricité et d'Automobiles Mors, Paris, DRP. 180290 v. 28. April 1905 (12h): Vorrichtung zum Behandeln von Gasen mit elektrischen Entladungen, bei der eine drehbare leitende Welle mit einer Anzahl von ihr abstehender regelmäßig verteilter Elektroden versehen ist, die an einer Reihe von ringsum angeordneten nicht umlaufenden Gegenelektroden vorbeigeführt werden. Vgl. Bradley & Lovejoy 1901. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 217; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1327; Chem. Ind. 1908, 87.

Demetrio Helbig, Engl. Pat. 3346 v. 1905; Franz. Pat. 352090 v. 1905: Behandlung von Gasen mit dem elektrischen Flammenbogen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 246; Chem. Ind. 1908, 88.

Salpetersäure Industrie-Gesellschaft, DRP. 180052 v. 28. Sept. 1905 (12i); Franz. Pat. 368716: Verfahren zum Konzentrieren von verdünnter Salpetersäure durch Elektrolyse. Die Konzentration erfolgt an der Anode. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 284; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1329.

Salpetersäure-Industrie Gesellschaft in Gelsenkirchen, DRP. 180091 v. 1905; Franz. Pat. 368715; Österr. Pat. 27722: Behandlung von Gasen mit dem elektrischen Lichtbogen. Zwischen den feststehenden Elektroden wird in regelmäßiger Zeitfolge ein fester leitender Körper hindurchgeführt, um den Lichtbogen von neuem herzustellen, wenn er unterbrochen sein sollte. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 225; Chem. Ind. 1908, 88.

Dieselbe, DRP. 187367 v. 11. Juni 1905 (12i): Darstellung von Salpetersäure aus Luft oder anderen Gasgemischen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 345; Chem. Ind. 1907, 449; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 558.

Dieselbe, DRP. 180691 v. 19. Aug. 1905 (12h). Siehe oben 180091. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1328; Chem. Ind. 1908, 88.

Dieselbe, DRP. 186454 v. 19. Aug. 1906 (12i): Vorrichtung zur Darstellung von Stickstoffoxyd oder Salpetersäure aus atmosphärischer Luft mittels des elektrischen Lichtbogens. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 225; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 558.

Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, Franz. Pat. 353548; Engl. Pat. 8721 v. 17. Mai 1905: Herstellung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen mittels Elektrizität unter vermindertem Druck. Chem. Ind. 1908, 90.

A. J. Petersson, DRP. 183041 v. 14. Nov. 1905 (12h); Engl. Pat. 9164 v. 1905; Schweizer Pat. 32891; Franz. Pat. 365208 v. 1905: Elektrischer Ofen zur Behandlung von Gasen mittels elektrischer Lichtbögen, welche zwischen einer zentralen Elektrode und einer diese umgebenden ring- oder schraubenförmigen Gegenelektrode übergehen, und welche unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Kraftfeldes eine Drehungsbewegung ausführen. (Vgl. DRP. 93592 v. 1896.) Zeitschr. angew. Chem. 1906, 979; 1908, 557; Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 230; Chem. Ind. 1908, 90.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Franz. Pat. 357358 v. 1905 nebst Zusätzen; Österr. Pat. 27789 und 27790 v. 1905; Engl. Pat. 14955 v. 1905 und 9279 v. 1906: Verfahren zur Erzeugung beständiger langer Lichtbögen und deren Verwendung zu Gasreaktionen. Der Flammenbogen wird in einer engen Röhre erzeugt, und durch Einblasen von Luft zu mehreren Metern Länge ausgezogen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 241; Chem. Ind. 1908, 85.

E. Marquardt und H. Viertel, Amer. Pat. 804021 v. 7. Nov. 1905: Erzeugung von Stickstoffoxyden durch elektrische Entladungen. Sie kühlen die Elektroden ab. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 928; Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 245, 281; Chem. Ind. 1908, 87.

H. Pauling, Amer. Pat. 807491 v. 19. Dez. 1905: Erzeugung von Salpetersäure in zwei Staffeln: Zuerst wird der Stickstoff der Luft durch den elektrischen Flammenbogen in N_2O_3 übergeführt. Das Gasgemisch wird dann mit Luft vermischt, in welcher der Sauerstoff durch dunkle elektrische Entladungen in Ozon verwandelt ist:

$$N_2O_3 + 2\,O_3 = N_2O_5 + 2\,O_2.$$

Durch Zusatz von Wasser erhält man Salpetersäure:

$$N_2O_5 + H_2O = 2\,HNO_3.$$

Rascher erhält man die Salpetersäure, indem man die ozonisierte Luft mit Wasserdampf beladet:

$$N_2O_3 + H_2O + 2\,O_3 = 2\,HNO_3 + 2\,O_2.$$

Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1104; Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 284.

Raschig will die nitrosen Gase, welche durch elektrische Behandlung der Luft entstehen, direkt in Natronlauge leiten. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1281; 1907, 710; Chem. Ind. 1908, 95.

A. Johnson (Leas Manufacturing Co.), Amer. Pat. 798511 v. 1905: Apparat zum Elektrisieren von Luft. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 247.

J. Thoresen und Tharaldsen, Franz. Pat. 352556; Schweizer Pat. 33465 v. 1905; Engl. Pat. 13689 v. 1906: Apparat zur Behandlung von Gasen mit elektrischen Lichtbögen in wanderndem Magnetfelde. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 984; Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 214; Chem. Ind. 1908, 89.

Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Engl. Pat. 19986 v. 3. Okt. 1905 (ev. 12. Juli 1906): Konzentration von Salpetersäure durch Destillation über Polysulfat. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 362.

H. J. Wessels Graf de Frise, DRP. 185662 v. 27. April 1905 (12i): Ozonisator. Priorität v. 26. April 1904 in Frankreich. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 800 und 889.

F. Fischer, DRP. 187493 v. 14. Sept. 1905: Darstellung von Ozon durch Elektrolyse wässeriger Flüssigkeiten. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 800.

J. Moscicki, Schweiz. Pat. 33694 v. 1905: Einrichtung zur Erzeugung von Stickstoffoxyden mittels des Wechselstromflammenbogens. Er stellt die Leitung zwischen den Elektroden durch die Flamme eines Schmetterlingsbrenners her, über welche der Lichtbogen sich schwingt. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 979; Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 241; Chem. Ind. 1908, 88.

Alfred Hauck, DRP. 193518 v. 9. Juni 1905 (12h): Will in einer Flüssigkeit (Wasser oder glutflüssiger Schmelze) einen elektrischen Lichtbogen erzeugen, und in den dadurch gebildeten Dampfraum Luft einblasen, um Stickoxyd darzustellen. Chem. Ind. 1908, 101; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 931.

F. H. Loring, Engl. Pat. 22101 v. 30. Okt. 1905: Elektrische Behandlung von Luft.

G. E. Gaiffe, Engl. Pat. 22103 v. 30. Okt. 1905: Darstellung von Ozon.

Wolffenstein und Boeters, Engl. Pat. 28449 v. 18. Dez. 1905; DRP. 189865 v. 19. Dez. 1905; 191912 v. 25. Nov. 1906 (12i): Konzentrieren von verdünnter Salpetersäure mittels wasserbindender Salze. Chem. Ind. 1907, 569; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 798.

Naville und Guye, Franz. Pat. 361827 v. 1905: Verfahren und Einrichtung zur Herbeiführung chemischer Reaktionen in Gasen bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens; unter Benutzung von Gleichstrombogen in rotierendem magnetischem Felde. Chem. Ind. 1906, 85; 1907, 521; 1908, 89; Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 213.

Otto N. Witt, Eröffnungsrede über die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. Chem. Ind. 1905, 699; Zeitschr. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1906, 99; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 927; Umschau 1906, 265.

H. R. Laveth und C. L. Rand geben eine Übersicht über die bisher vorgeschlagenen Methoden zur Darstellung von Salpetersäure aus Luft mittels der Elektrizität und teilen eine Tabelle über die Ausbeuten mit. Electrochem. and Metallurgical Ind. 1905, 3, 313; Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1906.

F. Häusser, Oxydation des Stickstoffs ohne elektrische Energie. Ver. Gewerbfleiß 1905, 84, 295; 1906, 85, 37; siehe auch 1906.

F. Winteler, Über Oxydation des Stickstoffs. Chem.-Ztg. 1905, II, 1279. Literarische Ergänzung der Schrift von Brode.

Rossi, Oxydation des Stickstoffs. Gazz. chim. Ital. 1905, 35, I, 89; Zeitschr. Elektrochem. 1905, 11, 504.

Finckh, Bildung von Stickoxyd und Salpetersäure. Zeitschr. anorgan. Chem. 1905, 45, 116.

Richard v. Foregger, Verwertung des aktivierten Sauerstoffs. Transact. Amer. Electrochem. Soc. v. 18. Sept. 1905; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 926.

W. Nernst, Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1905, Heft 4; Zeitschr. anorgan. Chem. 1905, 45, 126.

Otto Scheurer, Versuche über die Darstellung von Oxyden des Stickstoffs durch Hochspannungsentladungen in Luft. Zeitschr. Elektrochem. 1905, 11, 565; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1104.

F. v. Lepel, Oxydation des Luftstickstoffs mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens. Ber. d. d. chem. Ges. 1905, 38, 2524; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1935.

Boileau, Fixation of atmospheric Nitrogen. Electr. Review. 1905, 27, 923.

Albert Neuburger, Die Verwertung des Luftstickstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1761, 1810, 1843.

Literatur über die Temperatur des elektrischen Flammenbogens. Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1850.

Max Bodenstein, Theoretische Besprechung der Gewinnung von Salpetersäure aus Luft. Vortrag am 3. Dez. 1905; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 14.

A. Stavenhagen, Oxydation des Luftstickstoffs im Hochspannungsflammenbogen. Bei der Abkühlung der nitrosen Gase durch flüssige Luft erhielt er einen tiefblauen Ring, der aus N_2O_3 bestand. Ber. d. d. chem. Ges. 1905, 38, 2171; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 928.

Paul Winand, DRP. 186333 v. 21. Nov. 1905 (12i): Verfahren zur Darstellung von Stickstoffdioxyd durch Einwirkenlassen von Stickoxyd auf konzentrierte Salpetersäure. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 797.

Antoine de Saporta, Dosage de l'Azote nitrique. Er kocht die Nitratlösung bei

Gegenwart von Eisenchlorür mit Salzsäure und bestimmt den Stickstoff als NO_2. La Nature, **1905**, 322.

Handelsnotiz über die Anlage einer neuen Salpeterfabrik in Norwegen. Zeitschr. angew. Chem. **1905**, 1671.

H. Borns gibt eine literarische Übersicht über die Fortschritte in der Fabrikation von Salpetersäure aus Luft. Chem. Ind. **1906**, 507.

L. Grandeau, Die elektrische Salpetersäuredarstellung aus Luft. Paris 1906.

Max Bodenstein, Die Gewinnung der Salpetersäure aus Luft. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 14. Die Arbeit bildet eine theoretische Ergänzung der Schrift von Neuburger, 1905.

Frankland, Journ. Soc. Chem. Ind. **25**, 175.

A. Findlay, Bildung von Salpetersäure durch Teslasche Büschelentladung. Zeitschr. Elektrochem. 1906, **12**, 129.

Walther Löb schildert die Verwertung des atmosphärischen Stickstoffs, und gibt eine Beschreibung der norwegischen Kalksalpeter-Industrie, insbesondere der Fabrik zu Notodden. „Umschau", Frankfurt a. M. **1006**, 265.

E. Lemaire, Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. Génie civ. 1906, **48**, 308, 328; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1104.

Philippe A. Guye, Untersuchungen über die Theorie der Stickstoffverbrennung. Chem. Ind. **1906**, 85; Zeitschr. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen **1906**, 99.

Philippe A. Guye, Die Fixierung des atmosphärischen Stickstoffs. Electrochemical and Metallurgical Industry **1906**, 136; Journ. Soc. Chem. Ind. **1906**, 567, 627; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 283; Chem. Ind. **1906**, 85; **1907**, 521.

W. Muthmann, Technische Methoden zur Verarbeitung des atmosphärischen Stickstoffs. Vortrag im Verein deutscher Ingenieure zu Berlin **1906**, 1169; Vulkan 1906, **6**, 106; Zeitschr. Elektrochem. **12**, 456; Technische Rundschau, Berl. Tagebl. v. 4. Juli 1906.

N. Caro, Zeitschr. Elektrochem. **12**, 518.

Austerweil, Utilisation de l'azote de l'air. Rev. chim. 1906, **9**, 101.

S. M. Kintner, DRP. 194285 v. 1. Mai 1906 (12i): Ozonanlage, bestehend aus Hochspannungsquelle, Kondensator, Ozonisator und Funkenstrecke. Zeitschr. angew. Chem. **1908**, 800.

Austerwell, Zeitschr. Elektrochem. **12**, 733.

F. Fischer und F. Brähmer, Die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon bei hoher Temperatur und die Stickstoffoxydation. Ber. d. d. chem. Ges. 1906, **39**, 940; Physik. Z. 1906, **7**, 312; Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1105.

Franz Fischer und Brähmer, Bildung des Ozons durch ultraviolettes Licht. (Bei Aufsaugung ultravioletten Sammellichts durch unsere Erdatmosphäre.) Bayer. Gew. Bl. **1906**, 60.

F. Fischer und H. Marx, Über die thermische Bildung von Ozon und Stickoxyd in bewegten Gasen. Ber. chem. Ges. 1906, **39**, 2557; Zeitschr. angew. Chem. **1907**, 924.

Franz Fischer und Marx, Die thermischen Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, Stickoxyd und Wasserstoffsuperoxyd. Ber. chem. Ges. 1906, **39**, 2557 und 3631; Chem. Ind. **1908**, 90.

F. Fischer, Über das Gleichgewicht bei der Bildung von Stickstoffoxyd. Chem.-Ztg. **30**, 1291.

F. Häußer, Über die Verbrennung des Stickstoffs in explodierenden Leuchtgas-Luftgemischen. (Gleichgewicht des Stickstoffs mit Luft bei 1800° C; Van't Hoffsche Gleichung; Ermittelung der Explosionsdrucke; Bestimmung der Stickoxydausbeute.) Verein Gewerbefleiß 1906, 37.

Danneel, Stickstoffverbrennung in explodierenden Gemischen. Zeitschr. Elektrochem. 1906, **12**, 444.

F. Förster, Über die bisherigen technischen Methoden der Stickstoffverbrennung. (Übersicht über die älteren Versuche von Priestley, Cavendish, Crookes, Rayleigh, Mac Dougall, Howles, Muthmann und Hofer.) Verein Gewerbfleiß 1906, 295; Chem.-Ztg. 1906, 30, 522; Zeitschr. Elektrochem. 1906, **12**, 529; Bunsen-Ges. 1906. Zeitschr. angew. Chem. **1906**, 1016.

Otto N. Witt, Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. (Verfahren von Birkeland und Eyde.) Zentralbl. Agrik.-Chem. 1906, 35, 508; Bayer. Gew. Bl. **1906**, 175; Uhlands T. R. 1906, 3, 17.

Nordyske & Marmon Comp., DRP. 189472 v. 16. Januar 1906; Engl. Pat. 1204 v. 16. Januar 1906: Katalytische Erzeugung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus Ammoniak und Luft unter Benutzung von glühendem Platinmohr. Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 13, 625; Zeitschr. angew. Chem. **1908**, 797.

J. Moscicki, Engl. Pat. 14259 v. 17. Januar 1906; Schweizer Pat. 35840; DRP. 184506 v. 1906: Einrichtung, um die elektrische Flamme durch Wechselstrom mittels einer scheibenförmigen Elektrode aufrecht zu erhalten. Zeitschr. Elektrochem. **1907**, 13, 195; Chem. Ind. **1908**, 90.

Badische Anilin- und Sodafabrik, DRP. 188188 v. 27. Januar 1906: Darstellung von reinen Nitriten aus nitrosen Gasen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 393; Chem. Ind. 1907, 449; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 787.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Franz. Pat. 303643 v. 1906; Schwed. Pat. 21593: Darstellung von Nitriten. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 284.

Salpetersäure Industrie-Gesellschaft, Norweg. Pat. 16368 v. 14. April 1906: Darstellung von Salpetersäure und Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft.

Dieselbe, Schweiz. Pat. 37037 v. 17. April 1906: Apparat zur Herstellung von Salpetersäure und Stickstoffoxyd aus einem Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff.

Salpetersäure Industrie-Gesellschaft, Franz. Pat. 365070; Österr. Pat. 27726 und H. Pauling, Engl. Pat. 7870 v. 1906 schützten die plötzliche Abkühlung des Reaktionsgemisches aus nitrosen Gasen durch schon fertiges abgekühltes Gas. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 280; Chem. Ind. 1908, 66, 88; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 412.

Tanne und Papenbruch, Franz. Pat. 367440: Einrichtung zur raschen Kühlung der nitrosen Gase. Chem. Ind. 1908, 86.

Salpetersäure Industrie-Gesellschaft, Franz. Pat. 368717 v. 1906; Italien. Pat. 84259 und 84256 v. 27. Aug. 1906: Erzeugung von Flammenbögen von hoher Spannung zur Behandlung von Gas oder Luft, unter Einblasen von Druckluft. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 226.

Salpetersäure Industrie-Gesellschaft, Franz. Pat. 374278 v. 12. April 1906: Herstellung von Lichtbögen von großer Länge mit starken Strömen. Ebenso 374238 v. 11. April 1906: Erzeugung von Lichtbögen zur Behandlung von Luft.

Dieselbe, DRP. 193366 v. 7. Juli 1906 (12h): Verfahren zur Hintereinanderschaltung von Hochspannungsflammen. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 556.

Dieselbe, DRP. 196112 v. 4. Febr. 1906 (12): Verfahren zur Darstellung starker Salpetersäure aus nitrosen Gasen durch rasche Abkühlung unter 100° C. Chem. Ind. 1908, 222.

O. H. U. Brünler, DRP. 185094 v. 17. Febr. 1906 (12i); Engl. Pat. 5852 v. 16. Aug. 1906; Amer. Pat. 834257 v. 13. März bis 30. Okt. 1906: Oxydation des Stickstoffs der Luft unter Druck zur Gewinnung von Salpetersäure. Chem. Ind. 1908, 91; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 798.

Kettler, Osternburg und Brünler, Engl. Pat. 5901 v. 11. Juli 1906; Ungar. Pat. K. 2712 und 2713: Verwertung des Luftstickstoffs durch Oxydation und Überführen in Salpetersäure und Nitrate. Chem. Ind. 1908, 91.

D. Helbig in Rom, Österr. Pat. 25196 v. 15. März 1906: Verfahren und Apparat zur Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs auf elektrischem Wege.

A. J. Petersson, Österr. Pat. 27668 v. 1906; Schweizer Pat. 32891; Schwedisches Pat. 20515; Franz. Pat. 349227: Behandlung von Gasen mittels elektrischer Lichtbögen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 230; Chem. Ind. 1908, 80.

H. Pauling, Engl. Pat. 7869 v. 1906: Erzeugung von Starkstromlichtbögen zwischen Hörnerelektroden mittels eines Hilfslichtbogens. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 228; Chem. Ind. 1908, 88.

H. Pauling, Engl. Pat. 7871 v. 1906: Verfahren zur Darstellung reiner Salpetersäure. Er kühlt die gebildeten nitrosen Gase durch Wasser ab. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 280; Chem. Ind. 1908, 90.

H. Pauling, Engl. Pat. 8452 v. 1906: Elektrischer Ofen zur Behandlung von Gasen. (Hörnerelektroden und Gasströme von verschiedener Geschwindigkeit.) Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 227; Chem. Ind. 1908, 88.

H. Pauling, Schwed. Pat. 21789 v. 14. April 1906: Darstellung von Salpetersäure aus Stickstoffoxyd.

H. Pauling, Engl. Pat. 18435 v. 1906: Erzeugung von Stickstoffverbindungen durch elektrische Entladungen.

Pauling, Engl. Pat. 18599 v. 1906: Hörnerelektroden, zwischen denen der elektrische Lichtbogen durch aufeinander prallende Gasströme scheibenartig ausgebreitet wird. Chem. Ind. 1908, 88.

Pauling, Amer. Pat. 807491: Überführung des Stickstoffs der Luft in Salpetersäure mit Hilfe von Ozon. Chem. Ind. 1908, 90.

Alsop Process Comp. (Mitchell & Parks), Amer. Pat. 817082 v. 1906: Apparat, um Luft elektrischen Entladungen auszusetzen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 218; Chem. Ind. 1908, 91.

D. R. Lovejoy und Atmospheric Products Comp., Amer. Pat. 829872 und 829874 v. 1906: Methode zur Erzeugung chemischer Reaktionen in Gasen. Vgl. 1902. Ebenso 829875 v. 28. Aug. 1906; 829876 v. 1906 und 829877 v. 1906. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 251—253; Chem. Ind. 1908, 86.

D. R. Lovejoy, Amer. Pat. 829874 v. 1906, Zusatz zu 709868 v. 1901: Methode, um die Vereinigung von Gasen herbeizuführen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 190.

J. H. Bridge, Engl. Pat. 17768 v. 1906; Amer. Pat. 832707 v. 3. April 1906; 832767 und 832768 v. 25. Mai und 9. Okt. 1906: Elektrische Behandlung von Luft.

Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industrie und B. T. Halvorsen, Norweg. Pat. 15021; Franz. Pat. 363157 v. 24. April 1906: Herstellung von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure mittels Nitroschwefelsäure.

Aktieselskabet det Norske Kvaelstof Kompagni, DRP. 179825 v. 1. April 1906 (12h), Zusatz zu 170585 v. 19. Juli 1904: Ofen zur Behandlung von Gasen mit einer in einem schmalen Ofenraum durch einen Magneten scheibenartig ausgebreiteten elektrischen Flamme. Die Flammenscheibe wird einer unsymmetrischen Magnetisierung ausgesetzt, so daß sie eine Kalotte bildet, gegen deren Öffnung die Luft durch viele kleine Öffnungen einströmt. Die Kalotte wird dadurch zu einer Scheibe flachgedrückt. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 240; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 324 und 1327; Chem. Ind. 1908, 86.

Norwegisches Gesetz v. 7. April 1906: Die Erwerbung von Wasserfällen oder Nutzungsrechten an solchen durch Ausländer oder durch Gesellschaften, deren Mitglieder nicht sämtlich persönlich haftbar sind, soll künftig nur mit besonderer Königlicher Erlaubnis zulässig sein. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 968.

Moore Electrical Comp., Schweiz. Pat. 37289 v. 7. Mai 1906: Gasröhre mit Elektroden zur Übertragung von elektrischer Energie auf den Inhalt.

F. Sparre, Amer. Pat. 850325 v. 31. Mai 1906 und 850326 v. 25. Januar 1907: Explosives Ammoniumnitrat und dessen Darstellung.

F. Häußer, Engl. Pat. 12401 v. 28. Juni 1906: Verbrennung des Stickstoffs in explodierenden Leuchtgas-Luftgemischen. Verh. Beförd. Gewerbfl. 1906, 37; Z. Ver. d. Ingen. 1906, 50, 298; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1104; Bayer. Gew. Bl. 1906, 194; Chem. Ind. 1908, 91.

Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, DRP. 182297: Darstellung von Salpetersäure durch Überhitzen eines Luft-Knallgasgemisches. Chem. Ind. 1908, 91.

Oskar Bender, DRP. 192883 v. 18. April 1906 (12): Verfahren zur Darstellung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen durch Verbrennen von Knallgas in Luft. Chem. Ind. 1908, 12; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 797.

J. W. Wood, Amer. Pat. 826301 v. 17. Juli 1906 (angemeldet am 21. Febr. 1902): Elektrochemische Gewinnung von Stickstoffverbindungen. Er elektrolysiert Wasser, während er fein verteilte Luft darin aufsteigen läßt. Man vgl. Cohn und Geisenberger 1904. Chem.-Ztg. 1906, Repert. Chem. Ind. 1908, 91.

O. F. Carlson, Belgisches Pat. 193332 v. 31. Juli 1906; Franz. Pat. 367198 v. 22. Aug. 1906: Herstellung von Stickstoffverbindungen.

Chem. Fabrik Gladbeck, Schweizer Pat. 31189; Franz. Pat. 341109 v. 26. Sept. 1906: Herstellung von Salpetersäure aus atmosphärischer Luft. Die heißen nitrosen Gase werden durch einen kalten Wasserstrahl gekühlt. Chem. Ind. 1908, 88.

Otto Baither, Amer. Pat. 819262 v. 1. Mai 1906: Verfahren zum Konzentrieren verdünnter Salpetersäure.

A. A. Naville und P. A. Guye, Engl. Pat. 21338 v. 5. Sept. 1906; Ital. Pat. 84946 v. 29. Sept. 1906; Belg. Pat. 194847 v. 15. Okt. 1906: Einrichtung zur Herbeiführung chemischer Reaktionen in Gasen bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens.

G. J. J. Brisset und A. M. Mugnet, Franz. Pat. 375349 v. 11. Juni 1906: Elektrochemisches Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure und anderen Verbindungen aus Gasen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 344.

General Electric Comp., Engl. Pat. 26867 v. 19. Sept. 1906: Elektrischer Ofen.

Chemische Fabrik Buckau, Franz. Pat. 370977; Ital. Pat. 85401 v. 31. Okt. 1906: Stickstoffverbindungen aus Luft. Chem. Ind. 1908, 90.

Sallior, l'Exploitation de l'air et les nitrates artificiels. La Nature 1906, 34, 34.

Entwicklung der Salpeterindustrie in Norwegen. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 37; Zeitschr. Elektrochem. 1906; Chem. Zeitschr. 1906, 5, 284 Anm.

Albert Neuburger, Die Apparate zur Verwertung des Luftstickstoffs. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 977—985 und 1761. Ergänzung seiner früheren Arbeit, Zeitschr. angew. Chem. 1905, 1843.

Die Gewinnung von Salpetersäure aus Luft in Notodden. Dinglers Journ. 1906, 321, 143.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik will die Wasserkräfte der Alz sammeln und eine große Fabrik einrichten, um aus dem Stickstoff der Luft Salpetersäure und Nitrate herzustellen. Objekt: 30—35 Millionen Mark. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1564.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft in Dresden am 21. Mai 1906: Über Aktivierung des Stickstoffs. Darin Le Blanc und J. Klaudy, Über den Gleichgewichtszustand zwischen NO, NO_2 und N_2O_3. Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1016; Zeitschr. Elektrochem. 12, 525; Chem.-Ztg. 30, 513, 521; Chem. Zentralbl. 1906, 2, 850, 910.

W. Nernst, Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen. Zeitschr. anorgan. Chem. 1906, 49, 213; Zeitschr. Elektrochem. 1906, 527; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1016; 1907, 283; Chem. Ind. 1907, 521.

Karl Jellinek, Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickoxyd und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. Zeitschr. anorgan. Chem. 1906, 49, 229; 50, 100; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 283; Chem. Ind. 1907, 521; 1908, 84.

J. Schniederjost, Spektrum des Hochspannungsflammenbogens. Physik. Zeitschr. 5, 390.

B. Walter photographierte das Spektrum des Hochspannungslichtbogens. Ann. Phys. [4], 19, 874; Chem. Ind. 1908, 84.

K. Birkeland machte der Faraday-Gesellschaft in London Mitteilungen über sein Verfahren in Notodden. Electr. 1906, 57, 494; Chem. Ind. 1907, 521; Zeitschr. Elektrochem. 12, 33.

August Grau und Franz Ruß, Experimentaluntersuchungen über die Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen. Kais. Ak. d. Wiss. Wien, Dez. 1906; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 554.

Kausch, Die Darstellung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus atmosphärischer Luft auf elektrischem Wege. Elektrochem. Z. 1906, 13, 93.

Kausch, Neue Apparate zur Erzeugung von Ozon. Elektrochem. Z. 1906, 12, 201.

Harries, Darstellung von Ozon. Ber. chem. Ges. 1906, 39, 3667.

Chassy, Influence de la pression et de la forme de la décharge sur la formation de l'ozone. Compt. rend. 1906, 143, 220.

Prideaux, Production of ozone by electrolysis of alkali fluorides. Chem. News. 1906, 93, 47.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin, DRP. 195985 v. 17. Febr. 1906: Verfahren zur Ozonisierung von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasgemengen durch dynamische Berührung mit glühenden Körpern. Chem. Ind. 1908, 221.

Ladenburg, High percentage ozone gas. (Absorption spectrum.) Chem. News. 1906, 94, 137.

Ladenburg und Lehmann, Versuche mit hochprozentigem Ozon. Ann. d. Phys. 1906, 21, 305.

Kinzbrunner, Darstellung und Verwendung von Ozon. El. Anz. 1906, 23, 445.

Jahn, Zerfallgeschwindigkeit des Ozons bei verschiedenem Druck. Z. anorgan. Chem. 1906, 48, 260.

Thiele, Ozonnachweis durch Silber. Z. öffentl. Chem. 1906, 12, 11.

Coar, Improved ozone generator. Scient. Amer. 1905, 95, 229.

Cramp and Leetham, Electrical discharge in air and its commercial application (Yield of ozone, and of oxides of nitrogen). Electrochem. Ind. 1906, 4 388.

Ewell, Electrical production of ozone. Eng. Rec. 1906, 53, 542; Phys. Rev. 1906, 22, 111, 232.

Russ, Einfluß des Gefäßmaterials und des Lichtes auf die Bildung von Ozon durch stille elektrische Entladung. Z. Elektrochem. 1906, 12, 409.

Wartburg und Leithäuser, Darstellung des Ozons aus Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch stille Gleichstromentladung aus metallischen Elektroden. Ann. d. Phys. 1906 [4], 20, 734 und 751; Ber. Akad. Wiss. Berlin 1907, 229; Chem. Ind. 1908, 90. Dieses, sowie das Siemenssche Ozon-Verfahren, regen zu Versuchen an, ob auch die dunklen Entladungsbüschel durch ein magnetisches Kraftfeld scheibenartig ausgebreitet werden. Man könnte dadurch vielleicht die Ozon-Ausbeute erhöhen, und billiger gestalten.

The generation of ozone by means of ultraviolet light. Scient. Amer. Supplem. 1906, 61, 25111.

Kershaw, Artificial production of nitrate of lime by electric discharge. Elect. World 1906, 48, 126.

Vibrans, Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. Erfind. 1906, 33, 87.

Die Gewinnung des Stickstoffs für die Landwirtschaft im 20. Jahrhundert. D. Landw. Presse 1906, 33, 452.

J. Sebelien, Düngungsversuche mit neuen Stickstoff-Düngemitteln. Journ. Landw. 1906, 54, 159; Zentralbl. Agrik.-Chem. 1907, 36, 149; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 150.

Ramsay, La fixation de l'azote de l'air. Electricien 1906, 31, 356.

Thompson, The electric production of nitrates from the atmosphere. Electrician 1906, 56, 666; Engineer 1906, 100, 165; 101, 165.

Thompson, The electric manufacturing of nitrates in Norway. Elect. Rev. N. Y. 1906, 48, 380.

Preparazione dell'acido nitrico dall'azoto atmosferico. Electricista 1906, 15, 148.

Blacher, Die Darstellung der Salpetersäure aus dem Luftstickstoff auf elektrischem Wege (System Birkeland und Eyde). Rigaer Ind. Ztg. 1906, 32, 203.

Friderich, Fabrication électrochimique de l'acide nitrique. Monit. scientif. 1906, 4, 20, I, 332.

Berthelot, Synthese directe de l'acide azotique et des azotates par les éléments à la température ordinaire. Ann. de Chim. 1906, 8, 9, 145. Auch Compt. rend. 142, 1367 und 1451; Chem. Ind. 1908, 84.

La nitrification électrique par fixation de l'azote atmosphérique. (La cyanamide et les électronitrates; Usine de Notodden). Ind. él. 1906, 15, 301.

The artificial production of nitrates from the atmosphere. Engineer 1906, 101, 265; Eng. Rev. 1906, 14, 321; Electrochem. Ind. 1906, 4, 126.

Production of nitrogen oxides from atmospheric air. Electrochem. Ind. 1906, 4, 256; West. Electr. 1906, 38, 197.

Foerser, Was bedeutet „Aktivierung von Stickstoff"? Zeitschr. Elektrochem. 1906, 12, 525.

Hahn, Verwertung des Luftstickstoffs. Bayer. Gew. Bl. 1906, 97.

The electric production of nitrates from the air. Engineering 1906, 81, 190.

J. Klaudy, Technische Überführung nitroser Gase in Salpetersäure oder Nitrate. Chem.-Ztg. 1906, 30, 522; Zeitschr. angew. Chem. 1906, 1017.

Lunge und Berl nehmen bei Gegenwart von Wasserdampf einen direkten Übergang von Stickoxyd in Dioxyd an:

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2.$$

Zeitschr. angew. Chem. 1906, 807, 857, 881; Chem. Ind. 1908, 94.

E. Donath und K. Frenzel, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs. Leipzig und Wien 1907. Deuticke.

L. Roth, Franz. Pat. 371397 v. 17. Januar 1907: Gewinnung des Stickstoffs der Luft als Nitrid.

F. Howles, Die elektrothermische Verbrennung des atmosphärischen Stickstoffs. Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, 26, 290; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 555.

Errichtung einer Kalknitratfabrik im Tale des Jhelumflusses in Kaschmir. Nach der Chemiker-Zeitung, Chem. Ind. 1907, 94.

Neue Salpeterfabriken in Norwegen. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 630.

Anlagekosten Hydroelektrischer Werke. Bei Norwegischen Anlagen nach Birkeland und Eyde stellt sich eine PS im Jahr auf 14 Mark. Electrical Review 1907, 61, 321; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 324.

Philipp A. Guye, Das elektrochemische Problem der Stickstoffbindung. Monit. scientif. 1907, 21, 225—236; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 554.

Percy F. Frankland, Die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs für industrielle Zwecke. Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, 26, 175; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 555.

M. Le Blanc, Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Stickstoffverbrennung in der Hochspannungsflamme. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 297; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 555.

H. Danneel schildert die Fabrikation von Salpeter aus Luft. „Umschau", Frankfurt a. M. 1907, 225.

G. Erlwein, Über Fixierung des Luftstickstoffs und technische Verwertung der dabei erhaltenen Produkte. Elektrochem. Z. 1906, 13, 137; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 351.

K. Birkeland schilderte den Ersatz des Chilesalpeters in der Zukunft. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 75; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1017.

E. Mattern, Die Ausnutzung der Wasserkräfte. Leipzig 1907. Engelmann. 7 M.

Wilh. Rabius, Kritische Betrachtungen zur voraussichtlichen Lösung der Stickstoffrage. Jena 1907. Fischer. 1 M.

W. Feld, Amer. Pat. 851349 v. 18. Januar 1907: Extraktion von Ammoniak aus Gasen.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Franz. Pat. 374643 v. 14. Febr. 1907: Darstellung ozonisierter Luft.

Chemische Fabrik Griesheim, Österr. Pat. 28968 v. 15. Febr. 1907: Verfahren zum Konzentrieren verdünnter Salpetersäure.

Valentiner und Schwarz, Franz. Pat. 374902 v. 21. Febr. 1907; Belg. Pat. 198121 v. 15. März 1907: Darstellung von Salpetersäure.

F. M. Chaplet, Belg. Pat. 198181 v. 15. März 1907: Elektrischer Ofen.

Gesellschaft für Stickstoffdünger, Franz. Pat. 375979 v. 22. März 1907; Belg. Pat. 198691 v. 30. März 1907: Darstellung von Ammoniak.

Salpetersäure Industrie-Gesellschaft, DRP. 193402 v. 14. März 1907 (12i): Darstellung von Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft, durch einfache Erhitzung auf über 1200° C und schnelles Abkühlen. In Österreich am 3. April 1906 angemeldet. Chem. Ind. 1908, 66, 88; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 412.

Salpetersäure Industrie-Gesellschaft, Belg. Pat. 198574 v. 30. März 1907: Verfahren, um Flammen mit hoher Spannung in einen Stromkreis mit hoher Spannung einzuschalten.

Salpetersäure Industrie-Gesellschaft, Belg. Pat. 202193 v. 16. Sept. 1907: Einrichtung zur Herstellung von Flammenbögen hoher Spannungen. Belg. Pat. 202194 v. 16. Sept. 1907: Magnetisches Gebläse zur Herstellung von zwei Flammenbögen hoher Spannung.

Paul Winand, DRP. 193696 v. 11. April 1907 (12i): Verfahren zur Herstellung von Stickstoffdioxyd durch Zersetzung eines Gemisches aus Nitrat und Nitrit mittels rauchender Schwefelsäure. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 412.

Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget, Engl. Pat. 5345 v. 17. April 1907: Elektrischer Ofen.

F. Fischer, Engl. Pat. 3692 v. 1. Mai 1907: Verfahren zum Ozonisieren von Luft.

A. Sinding-Larsen und Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri, Franz. Pat. 375342 v. 9. Mai 1907: Behandlung von verdünnten nitrosen Gasen zwecks Konzentrierung.

Brisset und Mugnet, Franz. Pat. 375349 v. 9. Mai 1907: Elektrochemisches Verfahren zur Erzeugung von Salpetersäure und anderen aus Gasen entstehenden Verbindungen.

A. T. Schloesing, Franz. Pat. 377708 v. 18. Juli 1907: Direkte Absorption von Stickstoffoxyden durch fixe Basen in der Wärme und in der Kälte.

J. H. Bridge, Franz. Pat. 377877 v. 18. Juli 1907: Einrichtung zur elektrischen Behandlung von Luft und anderen Gasen.

E. E. Rousselot, Belg. Pat. 201740 v. 16. Aug. 1907: Herstellung von Calciumnitrat und technische Verwendung von Chlorcalcium.

Joseph & Ozon air Comp., Engl. Pat. 7836 v. 22. Aug. 1907: Apparat zum Ozonisieren atmosphärischer Luft.

Craig, Engl. Pat. 8036 v. 23. April 1907: Elektrode für die Erzeugung von Ozon aus Sauerstoff oder atmosphärischer Luft.

Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri und Halvorsen, Engl. Pat. 16885 v. 22. Aug. 1907; Franz. Pat. 380190 v. 26. Sept. 1907: Absorbieren verdünnter nitroser Gase.

J. Moscicki, Belg. Pat. 201874 v. 31. Aug. 1907; Franz. Pat. 380614 v. 10. Okt. 1907; Engl. Pat. 27006 v. 1906, veröffentlicht am 19. Dez. 1907: Apparat zur Herstellung von Stickstoffoxyden auf elektrischem Wege.

C. Limb und F. Louis, Franz. Pat. 379437 v. 5. Sept. 1907: Elektrischer Ofen mit hoher Spannung, besonders für die Salpetersäurebildung aus atmosphärischer Luft.

C. P. Steinmetz, Amer. Pat. 865618 v. 10. Sept. 1907: Herstellung von Stickstoffverbindungen. Übertragen an die General Electric Comp., New York.

W. Nüranen, Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Verbrennung des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 297.

Warburg und Leithäuser, Über die Oxydation des Stickstoffs bei der Wirkung der stillen Entladung auf atmosphärische Luft. Ak. d. Wiss. Berlin 1907. Reimer.

Franz Ruß, Über Luftverbrennung. Österr. Chem.-Ztg. 1907, 10, 237; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 555.

A. Grau und F. Ruß, Über das Verhalten des elektrischen Flammenbogens in einigen Gasen (Stickstoff, Luft, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Luft, elektrolytisch rein; Kohlensäuregas, reine Kohlensäure, Wasserstoff und schweflige Säure). Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 345; Chem. Zentralbl. 1907, I, 1171; Chem. Ind. 1908, 89; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 554.

F. Henrich, Die Radioaktivität der Luft und der Quellwasser. Mit Literaturnachweisen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 393.

Ch. Couchet und W. Chauffat in Genf, Darstellung von Nitrit durch Elektrolyse von Nitratlösungen. Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 410.

C. Charlopin, Belg. Pat. 202264 v. 16. Sept. 1907: Apparat zur Extraktion von reinem Sauerstoff aus atmosphärischer Luft.

W. Hüttner, Die Luft als Düngemittel. Vossische Zeitung v. 25. Sept. 1907. Mg.

O. H. U. Brünler und G. H. Kettler, Franz. Pat. 380467 v. 3. Okt. 1907: Herstellung von Salpetersäure und deren Salzen aus atmosphärischem Stickstoff.

S. Z. de Ferranti, Elektrischer Ofen zur Fixierung von Stickstoff (als Nitrat oder Nitrit). Engl. Pat. 13965 v. 1907. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 554.

F. Häußer, Engl. Pat. 13989 v. 10. Okt. 1907: Herstellung von Stickstoffoxyd durch Explosion.

S. Luczak und A. Neumann, Franz. Pat. 380607 v. 10. Okt. 1907: Einrichtung zur Erzeugung von Ozon durch direkte Bildung von Funken im Wasser.

Pauling, Engl. Pat. 18900 v. 7. Nov. 1907: Elektrische Öfen.

Spitzer, Engl. Pat. 22201 v. 7. Nov. 1907; Franz. Pat. 383136 v. 26. Dez. 1907: Vorrichtung zur Erzeugung von Stickstoffoxyden. Veröffentlicht am 19. Dez. 1907.

F. Raschig, Über Isostickstofftetroxyd N_2O_4 oder ON_2O_3. Chem.-Ztg. 1907, 30, 359; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 702; Chem. Ind. 1907, 66.

Neuburger und Westdeutsche Thomas-Phosphatwerke, Engl. Pat. 9939 v. 28. Nov. 1907: Herstellung von Verbindungen von Sauerstoff und Stickstoff.

A. Stutzer, Die Verwendung von Calciumnitrat bei Oxydationsschmelzen. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1637.

G. Brion, Der Hochspannungs-Lichtbogen und seine Bedeutung in der elektrochemischen Industrie. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1685.

Carl v. Linde, Die Schätze der Atmosphäre. Vortrag vor dem Kaiser in Berlin am 17. Dez. 1907.

Der Wert der aus Luftstickstoff hergestellten stickstoffhaltigen Düngemittel für die Landwirtschaft. Génie civile 1907, 51, 115; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 157.

W. W. Jermakow, Über die Beziehungen der Calciumsalze zur Assimilation des Nitratstickstoffs. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1907, 36, 102; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 161.

A. Stutzer, Die Wirkung von Nitrit auf Pflanzen. Zentralbl. Agrik.-Chem. 1907, 36, 313; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 161.

P. S. Hay, Bericht über die Aussichten, in Neuseeland Calciumnitrat zu fabrizieren. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1012.

Handelsnotiz über die neue Fabrik am Svaelgfos in Norwegen. Umschau 1907, 1040.

Bildung neuer Gesellschaften in Norwegen. Zeitschr. angew. Chem. 1907, 1290, 1383.

H. Lemaitre, Die Wiedergewinnung nitroser Produkte. Génie Civ. 1907, 52, 125; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 786.

H. Pauling, Amerik. Pat. 873891 v. 17. Dez. 1907 und 877446 v. 21. Januar 1908: Herstellung von Salpetersäure oder Stickstoffoxyden aus atmosphärischer Luft. Übertragen an Salpetersäure Industrie-Gesellschaft in Gelsenkirchen.

Bender, Engl. Pat. 8653 v. 9. Januar 1908: Vorrichtung zur Herstellung von Sauerstoffverbindungen aus den Elementen bei hoher Temperatur.

H. Pauling, Amerik. Pat. 877447 v. 21. Januar 1908: Erzeugung von reiner Salpetersäure.

Deutsche Ton- und Steinzeug-Werke in Charlottenburg: Kühl- und Absorptionsgefäße nach Cellarius-Lehmann.

R. Cellarius, DRP. 106023 und 183097: Gefäße zum Absorbieren und Reinigen von Salzsäuregas. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 104.

A. Mandl und F. Ruß, Über Störungen bei der Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 486—491.

D. Helbig, Franz. Pat. 385193 v. 27. Febr. 1908: Oxydation von atmosphärischem Stickstoff auf elektrolytischem Wege.

V. Hölbling und J. Preiß, Oxydation des Luftstickstoffs. Chem. Ind. 1908, 83. Literaturbesprechung.

G. Maderna und G. Coffetti, Bestimmung von HNO_2 und Trennung von HNO_3. Annuario Società chimica Milano 12, 79; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 498.

A. C. Wood, Amer. Pat. 882509 und 882510 v. 17. März 1908: Apparat zur Erzeugung von Ozon.

Notiz über die Wasserkräfte Dalmatiens. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 518.

Schätzungen der Wasserkräfte Europas. „Weiße Kohle" 1908; Umschau 1908, 220.

F. K. Cameron und W. O. Robinson, Die Löslichkeit von Kalk in Salpetersäure. Transact. Amer. Chem. Soc. New York; Zeitschr. angew. Chem. 1908, 783.

Louis Grandeau, L'azote nitrique et l'agriculture. Paris 1908. Frazier-Soye, Rue Montmartre 153, mit mehreren neueren Abbildungen.

Krüger, Stickstoffaufnahme und Stickstoffdüngung der Pflanzen. Zeitschr. angew. Chem. 1908, 815.

Richardson und Vaughan, Engl. Pat. 13342 v. 1907, veröffentl. 16. April 1908: Elektrische Behandlung von Gasen oder Dämpfen, namentlich Luft oder Sauerstoff zur Herstellung von Ozon, und Apparate hierzu.

Jirotka, Engl. Pat. 6453 v. 16. April 1908: Erzeugung von Ozon.

Soc. Franz Fritzsche & Co., Franz. Pat. 385700 v. 25. März 1908: Verfahren, um Oxydationen vollständig zu machen.

H. Pauling, Amer. Pat. 882958 v. 24. März 1908: Herstellung von Salpetersäure durch Überhitzung. Übertragen an Westdeutsche Thomasphosphatwerke in Berlin.

A. Grau und F. Ruß, Amer. Pat. 884919 u. 884920 v. 14. April 1908: Herstellung von Stickstoffoxyden aus Luft.

Naville und Guye, Franz. Pat. 385569 und 385605 v. 19. März 1908; Engl. Pat. 6155 und 6366 v. 16. April 1908: Verfahren zur Gewinnung von mit Luft verdünnten Stickoxyden, und Apparat dazu.

Aktieselskabet det Norske Kvaelstof Kompagni, Engl. Pat. 6265 v. 16. April 1908: Herstellung von Salpetersäure und Nitriten.

Lippert & Co. (G. Pätz'sche Buchdr.), Naumburg a. S.

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

This book is under no circumstances to be taken from the Building

Form 419